ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

115. BAND, 1./2. HEFT

MIT 9 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1925

Ausgegeben am 20. Februar 1925
Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. II[1].

Von

J. Berger.

(Eingegangen am 24. 11. 24.)

Inhalt.

VI. Die Additivität von b (und a?).

Wir haben bereits gesehen, dass das relative Siedevolumen w_s ungefähr konstant ist, und deshalb muss die Koppsche Regel notwendigerweise zur Additivität von b führen. Die letztere wurde auch schon von vielen Autoren geprüft[2]) und hat sich nur grob annähernd bestätigt; dabei musste man noch demselben Atom in verschiedenen Verbindungen verschiedenes Volumen zuschreiben, was dem Prinzip der Additivität wesentlich widerspricht.

Da unsere b ganz andere sind, so liegt es nahe, die Additivität nach unseren b (Tabellen 1 und 7, I. Teil) zu prüfen.

Dabei ist schon im voraus zu erwarten, dass für assoziierende Stoffe $b_m < \Sigma b_A$ sein muss und die Differenz um so grösser ist, je grösser die Assoziation ist.

[1]) I. Teil siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 129 ff. (1924).

[2]) Guye, Diss., Paris 1892; Ann. Chim. Phys. (6), **21**, 206 (1890); Heilborn, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 578 (1890); M Altschul, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 577 (1893); A. Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 86 (1913); J. J. von Laar, Konn. Ak. **23**, 151 (1914); **24**, 1284 (1915) bis **25**, 142.

b_A für Kohlenstoff und Wasserstoff haben wir nach den Koppschen Siedevolumina (Multiplikation mit $^3/_4$) berechnet und bekommen für C: $b_A = 8^1/_4$, für H: $b_A = 4^1/_8$.

Für die anderen Elemente haben wir direkt nach den Tabellen 7 und 1 (I. Teil):

$$O = 10{\cdot}85;\quad Cl = 18{\cdot}03;\quad N = 13{\cdot}39;\quad Br = 21{\cdot}07.$$

Mit Hilfe dieser Daten können wir Σb_A berechnen und mit den früher bestimmten b_m vergleichen. Das ist in Tabelle 9 durchgeführt. Es ergibt sich folgendes: 1. Für alle Verbindungen ist $b_m < \Sigma b_A$. 2. Diese Abweichungen sind in vollem Parallelismus mit den Abweichungen in bezug auf die Wärmeausdehnung (Tabelle 7, I. Teil) und Verdampfungswärme (Tabelle 8, I. Teil) und lassen die verschiedenen Stoffe immer in dieselbe Ordnung einreihen. — Da wahrscheinlich alle Stoffe in kleinem Mass assoziieren, so haben wir Grund, die Additivität von b als genaues Naturgesetz zu betrachten und alle Abweichungen auf die Assoziation zurückzuführen.

Tabelle 9.
Additivität von b.

Stoff	Formel	b_m	Σb_A	Abw. in %	$\Sigma_1 b_A$	Abw. in %
I.						
Benzol	C_6H_6	72·79	74·25	— 2	74·25	— 2
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	86·02	88	— 2	88	— 2
Brombenzol	C_6H_5Br	90·29	91	— 1	91	— 1
n-Hexan	C_6H_{14}	102·7	107·25	— 4	107·25	— 4
n-Heptan	C_7H_{16}	118·05	123·75	— 5	123·75	— 5
n-Oktan	C_8H_{18}	133·17	140·25	— 5	140·25	— 5
Di-i-Propyl	C_6H_{14}	101·94	107·25	— 6	107·25	— 6
II.						
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	78·62	85·1	— 8	81·75	— 4
III.						
Methylalkohol . . .	$CH_{11}O$	32·69	35·6	— 9	32·25	+ 1
Äthylalkohol	C_2H_6O	47·5	52·1	— 10	46·75	— 2·5
IV.						
Propylacetat	$C_6H_{10}O_2$	93·15	104·2	— 12	97·5	— 5
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	77·85	87·7	— 13	81	— 4
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	62·32	71·2	— 14	64·5	— 4
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	47·65	54·7	— 15	48	— 1
Ameisensäure	CH_2O_2	31·3	38·2	— 22	31·5	— 1

Für die praktischen Zwecke — die ungefähre Volumberechnung — können wir nun so verfahren, dass wir denjenigen Atomen, welche die Assoziation bedingen (O-Hydroxyl, O-Carbomil), ein kleineres Volumen zuschreiben[1]). So hat es Kopp auch in bezug auf die Siedevolumina von O getan. Wenn wir z. B. für O-Carbomil und O-Hydroxyl $b_A = 7{\cdot}5$ annehmen, so stimmt die Additivität von b für die assoziierenden Stoffe ebenso gut, wie für die nicht assoziierenden (Tabelle 9, Spalten 6 und 7).

Aus der Additivität von b folgt auch schon mit Wahrscheinlichkeit die Additivität von a und nämlich aus folgenden Gründen:

Es ist schon längst in der organischen Chemie bekannt, dass die Struktur der Moleküle nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Siede- und kritische Temperatur hat; sie hat deshalb auch eine unbedeutende Wirkung auf den Wert von C. Da nun die Struktur auch auf b, als eine additive Grösse, fast keine Wirkung hat, so folgt aus der Gleichung $a = \frac{Rb}{C}$, dass auch a von der Struktur unabhängig ist. Für n-Hexan und Di-i-propyl haben wir in der Tabelle 7a $10^{-6}a$ genau bestimmt und bekamen 14·5 und 14·3.

Ferner wenn wir die Werte von $10^{-6}a$ für die Homologe einer und derselben Reihe vergleichen und so den Zuwachs von $10^{-6}a$, welcher der Einführung des Radikals CH_2 entspricht, berechnen, so bekommen wir, wie Tabelle 9a zeigt, für diesen Zuwachs immer ganz nahe Werte, ebenso wie für den Zuwachs von b.

a soll deshalb wahrscheinlich eine additive Grösse sein.

Aus der Tabelle 9a ist noch zu merken, dass Δb die Tendenz hat, mit wachsender Ordnungszahl des Homologen zu fallen, umgekehrt Δa wächst. Wir glauben die Ursache dieser beiden Erscheinungen in der Assoziation zu finden.

Die Assoziation bedingt gleichzeitig die Verkleinerung von b und die Vergrösserung von a, da die doppelten Moleküle auch eine doppelte Anziehungskraft ausüben. Da wir nun schon früher gesehen haben (siehe Verdampfungswärme), dass die Assoziationsneigung zusammen mit der Zahl der Atome und der Moleküle wächst (das wäre auch schon a priori zu vermuten), so muss deshalb beim Übergang zu höheren Homologen Δa wachsen und Δb fallen.

[1]) Wir haben aber auch bereits gesehen, dass die Assoziation nicht nur durch gewisse Atome bedingt wird — so ist es z. B. mit den hochmolekulären Kohlenwasserstoffen.

Das erklärt uns auch folgende allgemeine Erscheinung, dass die Siedetemperatur und kritische Temperatur immer beim Übergang zum höheren Homologe steigen.

Die langsame aber regelmässige Abnahme von Δb und Zunahme von Δa muss die regelmässige und schon mehr rasche Abnahme von $C = \frac{Rb}{a}$ zur Folge haben und dem entspricht die Steigerung von T_s und T_k.

Tabelle 9a.

Der Zuwachs von b (Δb) und $10^{-6} a$ ($10^{-6} \Delta a$), welcher der Einführung eines neuen Radikals CH_2 entspricht.

Stoff	T_k	b [1]	Δb	$10^{-6} a$ [2]	$10^{-6} \Delta a$
Methan	190	23	—	1·2	—
Äthan	308	39	16	3·4	2·2
Propan	370	55	16	5·6	2·2
n-Butan	426	71	16	8·4	2·8
n-Pentan	474	87	16	11·3	2·9
n-Hexan	508	**102·7**	15·7	**14·56**	3·2
n-Heptan	540	**118·05**	15·35	**17·80**	3·3
n-Oktan	569	**133·17**	15·12	**21·60**	3·2
Dekan	603	163	14·9	27·4	3·2
Äthylen	263	35·5	—	2·6	—
Propylen	370	51·5	16	5·2	2·6
Butylen	428	67·5	16	8·1	2·9
Amylen	474	83·0	15·5	11·0	2·9
Methylalkohol	513	**32·69**	—	**4·98**	—
Äthylalkohol	516	47·5	14·81	**7·43**	2·45
Methylacetat	507	**62·32**	—	**8·79**	—
Äthylacetat	523	**77·85**	15·53	**11·12**	2·33
Propylacetat	549	**93·15**	15·3	**14·18**	3·06
Ameisensäure	—	**31·3**	—	5·23	—
Essigsäure	594·6	**47·65**	16·35	**7·92**	2·69

[1]) Die fett gedruckten Zahlen sind genau und den Tabellen 7 entnommen; die übrigen sind ungefähr und nach der Additivitätsregel, mit Berücksichtigung der Verkleinerung von Δb bei wachsender Ordnungszahl berechnet.

[2]) Die fett gedruckten Zahlen sind genau und den Tabellen 7 entnommen; die übrigen sind ungefähr und nach der Gleichung $a = \frac{Rb}{c} = 278 \cdot b\, T_k$ berechnet.

Das ist besonders klar in bezug auf die Homologe der Reihe CnH_2n, welche alle in demselben Verhältnis aus C- und H-Atomen gebaut sind, und sollten deshalb nach der Additivitätsregel alle denselben Wert für C, und folglich auch für T_s und T_k haben. Wir haben also Grund, die Additivität von a, wie auch von b, als genaues Naturgesetz anzunehmen und alle Abweichungen auf die Assoziationserscheinungen zurückzuführen.

Jedoch verdunkeln die Assoziationserscheinungen die Additivität von a viel mehr als die Additvttät von b, und deshalb sind die vorhandenen Angaben bei weitem noch nicht genügend, um auf Grund ihrer die atomare Kohäsionskonstante a_A zu bestimmen.

VII. Assoziierende Stoffe.

Nun wollen wir eingehender die Wirkung der Assoziation (und Dissoziation) im Sinne der bisher erwähnten Abweichungen betrachten.

1. Wie bekannt, nimmt die Assoziation mit steigender Temperatur ab und die Dissoziation dagegen zu. Beide müssen daher auf die Wärmeausdehnung in demselben Sinne — im Sinne der Vergrösserung — wirken. Da aber die Temperaturabhängigkeit der chemischen Prozesse den Charakter einer exponentiellen Funktion hat, so muss diese Wirkung zusammen mit der Temperatur steigen und deshalb die Steigerung des Wertes von A_2 zusammen mit der Temperatur verursachen.

Daraus folgt auch schon, dass, je grösser die Assoziationsneigung des Stoffes und deshalb bedeutender die Änderung des Assoziationsgrades mit der Temperatur ist, um so niedriger die relative Temperatur T_r ist, bei welcher die Steigerung von A'_2 merkbar wird. In Übereinstimmung damit sind auch die Angaben der Tabellen 7 (I. Teil).

2. Was nun die Verdampfungswärme betrifft, so müssen auch hier die Verminderung der Assoziation und Vergrösserung der Dissoziation im selben Sinne wirken: Die Abweichung der Verdampfungswärme muss mit der steigenden Temperatur fallen. Das bestätigt Tabelle 8c (I. Teil), (Wasser, $C_4H_{10}O$, CH_7O).

3. Dieselbe Tabelle 8c zeigt auch, dass dieses Abnehmen erst bei Temperaturen, die weit höher über dem Siedepunkt liegen, von Bedeutung wird. Das gibt uns genügenden Grund anzunehmen, dass bis zu diesen Temperaturen der Assoziationsgrad beinahe unveränderlich bleibt und die Wärmeausdehnung der assoziierenden Stoffe deshalb bis über den Siedepunkt noch normal ist. Wir können dann nach den betreffenden Daten A'_2 und C richtig bestimmen.

Damit wird unsere Methodik der Berechnung von A_2', C, d_A und b für assoziierende Stoffe (siehe Tabellen 7, I. Teil) begründet. Es ist auffallend, dass für Methylalkohol die Inkonstanz von A_2 und die Inkonstanz der Verdampfungswärmeabweichung ungefähr bei derselben Temperatur merkbar werden (siehe Tabellen 7c und 8c, I. Teil).

4. Tabellen 7 zeigen, dass für assoziierende Stoffe $C < \frac{8}{27\,T_k}$ ist; für Alkohol ist dieser Unterschied sogar sehr bedeutend.

Dieses frühzeitige Eintreten des kritischen Zustandes muss mit einer Beschleunigung der „wahren" Wärmeausdehnung bei hohen Temperaturen einhergehen. Die Ausdehnung der stark assoziierenden Stoffe (Alkohol) ist daher bei hohen Temperaturen im allgemeinen eine anormale.

VIII. Kompressibilität der Flüssigkeiten.

Wir haben bisher die Gültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung bezüglich der Wärmeausdehnung und der Verdampfungswärme bewiesen. Dabei hatten wir aber immer mit solchen Fällen, wo p ganz klein im Vergleich mit $\frac{a}{v^2}$ ist, zu tun, so dass der Einfluss von p auf das Volumen unbedeutend war. Deshalb beweist diese Gültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung nur, dass der Zusammenhang zwischen T und V richtig formuliert ist; es ist aber dadurch noch nicht bewiesen, dass der Zusammenhang zwischen p und V in der van der Waalsschen Zustandsgleichung richtig formuliert ist.

Zur Prüfung soll die Kompressibilität dienen.

Aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung bekommen wir:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} = \frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dp} = - \frac{w^2 (w - 1)}{\left(p w^3 + \frac{2a}{b^2} - \frac{wa}{b^2}\right)} \,. \tag{13}$$

Für kleine Drucke ($p = 0$) nimmt die Gleichung (13) folgende Form an:

$$\frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dp} = - \frac{b^2 w^2 (w - 1)}{a (2 - w)} \,. \tag{13a}$$

In den Tabellen 10 und 10a ist die Vergleichung der Formeln (13) und (13a) mit den experimentellen Angaben durchgeführt. In Tabelle 10 ist für jede Flüssigkeit die Kompressibilität bei demselben, verhältnismässig kleinen Druck und verschiedenen Temperaturen genommen —

dadurch kommt die Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität zum genauen Ausdruck. In Tabelle 10a ist im Gegenteil die Kompressibilität bei derselben Temperatur und verschiedenen hohen Drucken genommen.

Es ergibt sich folgendes:

1. Der Unterschied zwischen β beob. und β ber. ist immer sehr bedeutend (Tabelle 10 und 10a).

2. Doch hat die Beziehung $\frac{\beta \text{ beob.}}{\beta \text{ ber.}}$ für jede Flüssigkeit ungefähr denselben Wert bei verschiedenen T und V (Tabelle 10, letzte Spalte), nicht aber bei verschiedenen Drucken (Tabelle 10a).

Tabelle 10. Kompressibilität der Flüssigkeiten.

Stoff	p	$\frac{a}{b^2}$	T	w	$10^6\,\beta$ ber.	$10^6\,\beta$ beob.	$\frac{\beta \text{ beob.}}{\beta \text{ ber.}}$ in %
Benzol	—	2155	289	1·2143	187	82	44
$10^{-6}\ a = 14{\cdot}497$			323	1·2667	273	111	40·5
$b = 72{\cdot}79$			372	1·351	451	187	41·5
Äthyläther	75	1652	273	1·266	312·3	133	42·6
$10^{-6}\ a = 10{\cdot}229$	75		293	1·3035	391·6	158·4	40·5
$b = 78{\cdot}62$	75		323	1·368	558·5	226·6	40·5
	75		373	1·494	1015	393·4	38·7
Äthylchlorid	—	2280	284	1·283	283	138	49
$10^6\ C = 8 \cdot 10^6/27\ T_k = 653$			334	1·39	545	256	47
$b = \Sigma b_A = 55{\cdot}15$			353	1·447	742	351	47
			372	1·52	1093	495	46
Chloroform	—	2400	273	1·227	188	101	54
$10^{-6}\ a = 9{\cdot}09$			293	1·258	229	128	55
$b = 61{\cdot}55$			313	1·2856	282·5	162	57
			333	1·3423	352	204	58
Äthylacetat	—	1865	286	1·268	315	104	33
$10^{-6}\ a = 11{\cdot}125$			372	1·417	766	250	33
$b = 77{\cdot}85$							
Äthylalkohol	25	3294	283	1·212	120	95·9	80
$10^{-6}\ a = 7{\cdot}427$	25		293	1·225	132·3	111·8	84
$b = 47{\cdot}5$	25		313	1·252	151·5	125·1	82
	75		333	1·2716	165·5	135·6	82
Methylalkohol	8	4657	276	1·214	86·2	108	125
$10^6\ C = 539{\cdot}4$			291	1·2246	93·3	120	129
$b = 32{\cdot}69$	8						

Tabelle 10a.

Stoff	p (Atm.)	w	$10^6\,\beta$ ber.	$10^6\,\beta$ beob.	$\frac{\beta \text{ beob.}}{\beta \text{ ber.}}$ in %
Äthyläther	500	1·212	141	84	59·5
$\frac{a}{b^2} = 1653$	1000	1·169	76·3	61·3	80·3
	1500	1·1374	48·8	49·5	101
$T = 273$	2000	1·1114	32·7	41	125
	2500	1·0916	22·8	34·6	151
	3000	1·073	16·1	29·8	185
Äthylalkohol	500	1·1559	60·9	65	107
$\frac{a}{b^2} = 3294$	1000	1·1232	36	51·4	143
	1500	1·0975	23·65	41·1	174
$T = 273$	2000	1·0764	15·93	35·7	224
	2500	1·0586	10·04	31·2	311
	3000	1·0433	7·2	37·7	385

Wir sehen also, dass man für kleinere Drucke noch mit der Gleichung

$$\left(Ap + \frac{v}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

auskommen kann, wo A eine individuelle Konstante ist.

Für grössere Drucke versagt aber die van der Waalssche Zustandsgleichung gänzlich.

In diesem Sinne sind besonders wichtig die in jüngster Zeit durch Bridgman[1]) durchgeführten Untersuchungen über die Kompressibilität einer Reihe von Flüssigkeiten im Druckgebiet bis zu 12000 kg/qcm.

Leider gehören nur drei von diesen Flüssigkeiten zu den von uns früher in Kapitel IV (I. Teil) genau untersuchten; die Angaben Bridgmans für die letzten Flüssigkeiten bei den Temperaturen $t = 20°$ und $t = 80°$ sind in der Tabelle 10b angebracht.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dass bei genügend hohen Drucken das Volumen immer kleiner als b wird.

Damit wird die Ungültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf die Kompressibilität endgültig bestätigt.

Um sich nun eine genauere Vorstellung über die Gesetze der Kompressibilität zu schaffen, können wir uns folgender Betrachtungen bedienen:

---

1) Proc. Amer. Acad. **49**, 1 (1913).

Tabelle 10b.

Kompressibilität der Flüssigkeiten nach Bridgman.

p kg/qcm	Äthyläther $b_1 = \frac{b}{V_0} = 0{\cdot}7819$ [1]		Äthylalkohol $b_1 = \frac{b}{V_0} = 0{\cdot}8319$ [1]		Methylalkohol $b_1 = \frac{b}{V_0} = 0{\cdot}8269$ [1]	
	20°	80°	20°	80°	20°	80°
1	1·0315	—	1·0212	1·0934	1·0238	1·1005
500	0·9681	1·0387	0·9794	1·0334	0·9823	1·0416
1000	0·9363	0·9906	0·9506	0·9944	0·9530	1·0023
1500	0·9093	0·9516	0·9267	0·9640	0·9276	0·9697
2000	0·8871	0·9223	0·9081	0·9407	0·9087	0·9456
2500	0·8685	0·8997	0·8923	0·9216	0·8930	0·9260
3000	0·8530	0·8912	8·8786	0·9055	0·8792	0·9095
3500	0·8395	0·8654	0·8661	0·8915	0·8663	0·8944
4000	0·8275	0·8515	0·8545	0·8787	0·8551	0·8814
4500	0·8168	0·8393	0·8439	0·8671	0·8449	0·8695
5000	0·8071	0·8284	0·8343	0·8568	0·8354	0·8588
6000	0·7916	0·8112	0·8178	0·8387	0·8192	0·8412
7000	0·7773	0·7953	0·8038	0·8229	0·8053	0·8262
8000	0·7645	0·7813	0·7917	0·8094	0·7936	0·8134
9000	0·7525	0·7687	0·7807	0·7973	0·7827	0·8013
10000	0·7418	0·7574	0·7703	0·7863	0·7725	0·7905
11000	0·7312	0·7469	0·7606	0·7765	0·7634	0·7813
12000	0·7216	0·7365	0·7521	0·8682	0·7559	1·7738

Die fette Linie grenzt die Volumina $V > b$ von den Volumina $V < b$ ab.

1. In der Tabelle 11 sind nach **Amagat** die Werte des Kompressibilitätskoeffizienten ($10^6\,\beta$) für verschiedene Flüssigkeiten bei denselben relativen Temperaturen angebracht.

Es ergibt sich, dass β fast gänzlich von den individuellen Eigenschaften des Stoffes unabhängig ist und allein durch T_r und p bestimmt wird.

2. Die Unabhängigkeit der Kompressibilität von den individuellen Eigenschaften des Stoffes kommt auch in der Tabelle 11a klar zum Ausdruck.

In dieser Tabelle sind paarweise Stoffe verglichen, welche nach Bridgman dieselbe Wärmeausdehnung zwischen 20° und 80° zeigen (das ist nach den Zahlen der Kolonne $p = 0$ zu schliessen).

[1] Siehe Erklärungen zur Tabelle 14.

Tabelle 11.
Kompressibilität ($10^6 \beta$) verschiedener Flüssigkeiten bei derselben relativen Temperatur T_r (nach Amagat)[1].

p (Atm.)	$T_r = 0{\cdot}15$		$T_r = 0{\cdot}18$		$T_r = 0{\cdot}195$	
	Methylalkohol $t = 4{\cdot}7°$	Äthylalkohol $t = 12{\cdot}7°$	Äthyläther $t = 12°$	Äthylalkohol $t = 70°$	Äthyläther $t = 35{\cdot}5°$	Äthylalkohol $t = 98{\cdot}4°$
150	87	86	135	130	164	158
250	79	79	118·5	114	142	137
350	74	74	108	105·5	125	122
450	69	69	96	94	111	109
550	63	64	89	85	101	100
650	60	61	81	80	93	93
750	58	57	77	75	87	84
850	53	55·5	71	70	78·5	79
950	51	53	—	—	75	74

Solche Stoffe müssen deshalb den gleichen Wert des Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, und wenn sie bei gleichen Temperaturen vorhanden sind, sind sie es auch bei gleichen relativen Temperaturen.

Nun zeigen die Zahlen der Tabelle 11a, dass die Kompressibilität solcher Stoffe auch ungefähr dieselbe ist.

3. Dasselbe ist auch schon aus der Tabelle 10 zu merken. Wir sahen wirklich, dass bei kleinen Drucken

$$\frac{\beta \text{ ber.}}{\beta \text{ beob.}} = \text{const.}$$

ist, so dass wir für kleine Drucke mit der Gleichung

$$\left(Ap + \frac{a}{v}\right) v - b = RT$$

auskommen. Nun haben wir noch gefunden, dass

a) für Äthyläther:

$$A = 0{\cdot}4 \approx \frac{1653}{4000} = \frac{a}{b^2} : 4000;$$

b) für Äthylalkohol:

$$A = 0{\cdot}82 \approx \frac{3292}{4000} = \frac{a}{b^2} : 4000;$$

c) für Methylalkohol:

$$A = 1{\cdot}2 \approx \frac{4697}{4000} = \frac{a}{b^2} : 4000.$$

[1]) Inwiefern T_r nicht genau derjenigen der Amagatschen Messungen entspricht, ist $10^6 \beta$ mittels Interpolation korrigiert.

Tabelle 11a. Kompressibilität verschiedener Flüssigkeiten bei derselben relativen Temperatur (nach Bridgman).

p	Äthyljodid				Äthylalkohol				Aceton				Äthylbromid			
	20°	40°	60°	80°	20°	40°	60°	80°	20°	40°	60°	80°	20°	40°	60°	80°
0	1·0214	1·0438	1·0677	1·0935	1·0212	1·0438	1·0679	1·0934	1·0279	1·0585	1·0929	—	1·0275	1·0578	—	—
1000	0·9502	0·9665	0·9825	0·9969	0·9506	0·9636	0·9781	0·9944	0·9553	0·9728	0·9924	1·0107	0·9478	0·9644	0·9824	1·0018
3000	0·8802	0·8899	0·8988	0·9065	0·8786	0·8874	0·8964	0·9055	0·8775	0·8897	0·8999	0·9105	0·8776	0·8898	0·9000	0·9090
6000	0·8236	0·8306	0·8371	0·8418	0·8178	0·8256	0·8324	0·8387	0·8175	0·8257	0·8839	0·8403	0·8163	0·8237	0·8307	0·8371
12000	0·7588	0·7638	0·7693	0·7737	0·7521	0·7571	0·7631	0·7682	—	0·7546	0·7614	0·7657	0·7521	0·7572	0·7633	0·7677

Tabelle 12. Prüfung der Gleichung $\left(\frac{p}{4000} + \frac{1}{w^2}\right)(w-1) = T_r$.

Stoff	t^0	T_r	$p = 200$ Atm.			$p = 500$ Atm.			$p = 1000$ Atm.		
			w ber.	w beob.[1]	10^3 Abw.	w ber.	w beob.[1]	10^3 Abw.	w ber.	w beob.[1]	10^3 Abw.
Äthyläther	90	0·2295	1·4210	1·7160	5·0	1·2885	1·2909	2·4	1·2610	1·2631	2·1
$10^4\,C = 632;\ b_1 = 0·6819$	100	0·2358	1·4483	1·4393	9·0	1·3527	1·3542	1·5	1·2750	1·2750	0
	138	0·2598	—	—	—	1·4168	1·4168	0	1·3170	1·3170	0
	198	0·2977	—	—	—	1·5330	1·5250	8·0	1·3870	1·3880	1·0
Äthylalkohol	60	0·1749	—	—	—	1·2200	1·2162	3·8	1·1807	1·1731	7·6
$10^6\,C = 525;\ b_1 = 0·8319$	100	0·1959	1·3085	1·3116	3·1	1·2590	1·2639	4·9	1·2098	1·2106	0·8
Methylalkohol	30	0·1635	—	—	—	1·2000	1·2024	2·4	1·1650	1·1622	2·8
$10^6\,C = 540;\ b_1 = 0·8269$											
PCl_3	42·1	0·1702	—	—	—	1·2107	1·2140	3·3	1·1744	1·1759	1·5
$10^6\,C = 540;\ b_1 = 0·827$											

[1]) w beob. ist der Amagatschen experimentellen Angabe $\left(V^1 = \frac{V}{V_0}\right)$, durch b_1 dividiert, gleich $\left(b_1 = \frac{b}{V_0}\right)$. Siehe Erklärungen zur Tabelle 14.

Wir bekommen also überall die Gleichung:

$$\left(Ap + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{oder} \quad \left(\frac{p}{4000} + \frac{1}{w^2}\right)(w - 1) = T_r. \quad (14)$$

(Für die übrigen Stoffe der Tabelle 10 ist zwar $\frac{\beta \text{ beob.}}{\beta \text{ ber.}}$ immer kleiner als $\frac{a}{b^2} : 4000$; das kann aber folgendermassen erklärt werden. β ber. bezieht sich für diese Stoffe immer auf $p = 0$, während β beob. immer kleiner als die Kompressibilität bei $p = 0$ ist). Wie Tabelle 12 zeigt, gilt die Gleichung (14) bis zu 1000 Atm. Bei hohen Drucken, wo sogar $w < 1$ wird, kann schon Gleichung (14) selbstverständlich nicht mehr gelten.

In dieser Gleichung bleibt p, im Gegensatz zu T und V nicht reduziert.

Dies ist ausserordentlich wichtig und erklärt, warum alle Versuche mit reduzierten Gleichungen, in denen auch p zusammen mit T und V reduziert war, misslungen sind. Es ist auch von vornherein verständlich, dass V und T, welche am engsten mit den individuellen Eigenschaften des Stoffes verbunden sind, einem individuellen Massstab unterliegen und deshalb sich reduzieren lassen, während der äussere Druck p, der nichts mit den Eigenschaften des einzelnen Stoffes zu tun hat, auch in seiner Wirkung keinem individuellen Massstab unterliegt und deshalb sich nicht reduzieren lässt.

4. Was nun hohe Drucke betrifft, so sind in Tabelle 13 nach Bridgman die Volumenänderungen bei Erhöhung des Druckes:

von 1500 kg/qcm bis 3000 kg/qcm
„ 3000 „ „ 6000 „
„ 6000 „ „ 12000 „

angebracht.

Es ergibt sich, dass diese drei Volumenänderungen, welche alle einer Verdoppelung des Druckes entsprechen, fast einander gleich sind.

Die Volumenänderung soll deshalb eine logarithmische Funktion der Druckerhöhung sein.

Das kann sich aber nicht auf kleine Drucke beziehen; sonst müsste eine Druckerhöhung von 1—2 Atm. dieselbe Volumänderung wie die Druckerhöhung von 3000—6000 Atm. bewirken.

Im allgemeinen müsste dann die Kompressibilität mit Annäherung an $p = 0$ unendlich gross werden.

Das letztere ist wohl richtig in bezug auf die Gase, deren Volumen auch bei Annäherung an $p = 0$ unendlich gross wird, nicht aber in

bezug auf die Flüssigkeiten, deren Volumen bei $p = 0$ endlich bleibt. Es liegt nahe, diesen Unterschied im Verhalten der Gase und Flüssigkeiten folgendermassen zu erklären.

Tabelle 13.
Zusammenhang zwischen Kompression (ΔV) und Druckerhöhung.

Stoff	$10^4 V^1$	$10^4 \Delta V^1$	Stoff	$10^4 V^1$	$10^4 \Delta V^1$	Stoff	$10^4 V^1$	$10^4 \Delta V^1$
Methyl-	9481		Äthyl-	9291		Isobutyl-	9448	
alkohol	8947	534	äther	8670	621	alkohol	8949	499
	8307	640		8023	647		8369	580
	7647	660		7289	734		7751	618
Äthyl-	9440		Aceton	9541		Amyl-	9495	
alkohol	8919	521		8949	593	alkohol	9018	477
	8291	628		8299	649		8471	547
	7600	691		7583	716		7854	617
Propyl-	9473		Schwefel-	9571		Äthyl-		
alkohol	9021	452	kohlen-	9033	538	bromid	9448	
	8494	527	stoff	8406	627		8951	497
	7905	589		7710	696		8273	678
Phos-	9575		Äthyl-	9211		Äthyl-	9479	
phorus	9072	503	chlorid	8599	612	jodid	8945	534
trichlori-	8468	586		7938	661		8340	605
cus	7847	639		7254	684		7667	673

Bei den Gasen ist bei $p = 0$ nicht nur der äussere Druck, sondern auch der Binnendruck gleich Null; umgekehrt bei den Flüssigkeiten ist auch bei $p = 0$ der Binnendruck ganz bedeutend (da das Volumen endlich bleibt), und deshalb ist auch die Wirkung der Druckerhöhung eine endliche.

Es soll deshalb die Isothermengleichung wahrscheinlich so aussehen:

$$w = w_0 - A \log \frac{p + p_0}{p_0},$$

wo p_0 der Binnendruck bei $p = 0$ und $w = w_0$ ist.

Andererseits haben wir aber früher schon gesehen, dass die Kompressibilität bei gegebener T_r (und folglich gegebenen w_0) nicht von den individuellen Eigenschaften des Stoffes (folglich auch seinen individuellen Konstanten a und b) abhängt und deshalb muss auch die Grösse p_0 nicht $\frac{a}{b^2} \cdot \frac{1}{w^2}$, sondern $B \cdot \frac{1}{w^2}$, wo B eine universelle Konstante ist, gleich sein. Endgültig soll, wahrscheinlich

$$w = w_0 - A \log \frac{p + \frac{B}{w_0^2}}{p_1 + \frac{B}{w_0^2}} \quad \text{oder} \quad w = w_0 - A \log \frac{p + \frac{B}{w_0^2}}{\frac{B}{w_0^2}} \qquad (15)$$

sein.

5. Versuche mit Gleichung (15) haben uns zu den in Tabellen 14, 14a, 14b, 14c angebrachten Resultaten geführt.

Diese Tabellen sind auf folgende Weise zusammengestellt:

a) Inwiefern die in diesen Tabellen angebrachten Temperaturen sich etwas von denjenigen unterscheiden, bei welchen Bridgman seine Messungen durchgeführt hat, haben wir die entsprechende Korrektion des Volumens mittels Interpolation bestimmt.

b) Die Bridgmanschen Zahlen, welche $\frac{V}{V_0}$ darstellen, haben wir durch $b_1 = \frac{b}{v_0}$ dividiert, um w zu erhalten.

Für die von uns in Kapitel IV genau untersuchten Flüssigkeiten hatten wir direkt b und V_0. Für die übrigen haben wir b_1 nach Formel:

$$b_1 = \frac{(1 + \sqrt{1 - 1092\, C})}{2}$$

berechnet.

C haben wir dann, nach Bridgmans Angaben über die Wärmeausdehnung zwischen 20° und 80° $\left(\frac{V}{V_0} \text{ bei } p = 0\right)$ bestimmt und bekommen:

für Äthyljodid . . . . . $10^6\, C = 525$, $b_1 = 0{\cdot}832$,
„ Propylalkohol . . . . $10^6\, C = 500$, $b_1 = 0{\cdot}837$,
„ Phosphorus trichloricus $10^6\, C = 540$, $b_1 = 0{\cdot}827$.

Die Resultate der Tabelle 14 sind dann folgende:

Die Gleichung (15) gibt die tatsächlichen Verhältnisse (bei $w < w_0 \leq 1{\cdot}3$ oder $w < w_1 < 1{\cdot}3$) [1]) mit guter Genauigkeit wieder, bei $B = 1340$ kg/qcm $= 1296$ Atm. Die Abweichungen sind meistens unterhalb 2 ‰ und überschreiten niemals 1 %.

Diese Resultate sind als sehr befriedigende zu betrachten, wenn wir die grosse Breite des Druckgebietes (bis 1200 kg/qcm) in Betracht ziehen.

---

[1]) Im flüssigen Zustande und bei hohen Drucken ($p > 1500$ Atm.) ist immer $w < 1{\cdot}3$.

Tabelle 14. Prüfung der Gleichung (16).

p	Propylalkohol ($t = 47°$) $T_r = 0{\cdot}16$. $A = 0{\cdot}265$. $\frac{1340}{w_0^2} = 876$				Äthyljodid ($t = 31{\cdot}8°$) $T_r = 0{\cdot}16$. $A = 0{\cdot}278$. $\frac{1340}{w_0^2} = 867$				Äthyljodid ($t = 50{\cdot}9°$) $T_r = 0{\cdot}17$. $A = 0{\cdot}291$. $\frac{1340}{w_0^2} = 830$				Äthyljodid ($t = 70°$) $T_r = 0{\cdot}18$. $A = 0{\cdot}313$. $\frac{1340}{w_0^2} = 791$			
	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.
0	1·2495	0	0	0	1·2433	0	0	0	1·2699	0	0	0	1·2986	0	0	0
500	1·1956	539	520	1·9	1·1896	537	546	0·9	1·2127	572	592	2·0	1·2350	636	650	1·4
1000	1·1579	916	878	3·8	1·1536	897	922	2·5	1·1719	980	996	1·6	1·1899	1087	1090	0·3
1500	1·1297	1198	1151	4·7	1·1246	1187	1207	2·0	1·1400	1299	1307	0·8	1·1544	1442	1422	2·0
4000	1·0516	1979	1981	0·2	1·0370	2063	2078	1·5	1·0455	2244	2214	3·0	1·0527	2459	2420	3·9
6000	1·0136	2359	2370	1·1	0·9948	2485	2496	1·1	1·0030	2669	2660	0·9	1·0093	2893	2915	2·2
8000	0·9847	2648	2662	1·4	0·9628	2805	2805	0	0·9730	2969	2987	1·8	0·9751	3235	3258	2·3
12000	0·9439	3056	3105	4·9	0·9155	3278	3257	2·1	0·9217	3482	3449	3·3	0·9275	3711	3758	4·7

Tabelle 14 a.

p	Äthylalkohol ($t = 31{\cdot}8°$) $T_r = 0{\cdot}16$. $A = 0{\cdot}287$. $\frac{1340}{w_0^2} = 867$				Äthylalkohol ($t = 50{\cdot}9°$) $T_r = 0{\cdot}17$. $A = 0{\cdot}3$. $\frac{1340}{w_0^2} = 830$				Äthylalkohol ($t = 70°$) $T_r = 0{\cdot}18$. $A = 0{\cdot}316$. $\frac{1340}{w_0^2} = 791$				Äthyläther ($t = 12°$) $T_r = 0{\cdot}18$. $A = 0{\cdot}306$. $\frac{1340}{w_0^2} = 791$			
	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4\,dw$	$10^4\,dw$ ber.	10^3 Abw.
0	1·2446	0	0	0	1·2703	0	0	0	1·3060	760	657	—	1·302	744	637	—
500	1·1886	560	563	6·3	1·2083	620	610	1·0	1·2300	0	0	0	1·2276	0	0	0
1000	1·1518	928	950	2·2	1·1676	1027	1027	0	1·1853	447	444	0·3	1·909	367	431	6·4
1500	1·1218	1228	1245	1·7	1·1354	1349	1347	0·2	1·1506	794	780	1·4	1·1574	702	757	5·5
4000	1·0332	2114	2143	2·9	1·0424	2279	2282	0·3	1·0514	1786	1789	0·7	1·0544	1732	1736	0·4
6000	0·9887	2559	2574	1·5	0·9969	2734	2742	0·8	1·0044	2256	2268	1·2	1·0084	2192	2200	0·8
8000	0·9566	2880	2893	1·3	0·9635	3068	3079	1·1	0·9694	2606	2633	2·7	0·9752	2524	2554	3
12000	0·9075	3371	3359	1·2	0·9138	3565	3555	1·0	0·9198	3102	3140	3·8	0·9210	3066	3046	2

Tabelle 14b.

p	Phosphorus trichloricus $T_r = 0{\cdot}18.\ A = 0{\cdot}292.\ \frac{1340}{w_0^2} = 791$				Phosphorus trichloricus $T_r = 0{\cdot}19.\ A = 0{\cdot}307.\ \frac{1340}{w_0^2} = 752$				Methylalkohol $T_r = 0{\cdot}18.\ A = 0{\cdot}311.\ \frac{1340}{w_0^2} = 791$				Methylalkohol $T_r = 0{\cdot}19.\ A = 0{\cdot}326.\ \frac{1340}{w_0^2} = 752$			
	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.
0	1·3004	0	0	0	1·3330	701	—	—	1·2986	0	0	0	1·3290	0	0	0
500	1·2383	621	607	1·4	1·2632	0	—	0	1·2333	653	548	0·5	1·2581	709	723	1·4
1000	1·1969	1035	1018	1·7	1·2160	472	448	2·4	1·1905	1081	1084	0·3	1·2108	1182	1200	0·8
1500	1·1662	1342	1329	1·3	1·1823	809	783	2·6	—	—	—	—	—	—	—	—
4000	1·0740	2264	2262	0·2	1·0831	1801	1780	2·1	1·0557	2434	2410	2·4	1·0653	2637	2614	2·3
6000	1·0308	2690	2706	1·6	1·0390	2242	2250	0·8	1·0090	2896	2881	1·5	1·0168	3122	3113	0·9
8000	0·9989	3015	3043	2·8	1·0060	2572	2598	2·6	0·9759	3227	3240	1·3	0·9831	3459	3483	2·4
12000	0·9523	3481	3511	3·0	0·9584	3048	3103	5·5	0·9290	3696	3740	4·4	0·9354	3936	4019	8·3

Tabelle 14c.

p	Äthyläther ($t = 27{\cdot}6^\circ$) $T_r = 0{\cdot}19.\ A = 0{\cdot}320.\ \frac{1340}{w_0^2} = 752$				Äthyläther ($t = 43{\cdot}5^\circ$) $T_r = 0{\cdot}20.\ A = 0{\cdot}332.\ \frac{1340}{w_0^2} = 713$				Äthyläther ($t = 59{\cdot}3^\circ$) $T_r = 0{\cdot}21.\ A = 0{\cdot}350.\ \frac{1340}{w_0^2} = 672$				Äthyläther ($t = 75{\cdot}1^\circ$) $T_r = 0{\cdot}22.\ A = 0{\cdot}367.\ \frac{1350}{w_0^2} = 630$			
	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.	w	$10^4 dw$	$10^4 dw$ ber.	10^3 Abw.
0	1·3372	878	708	—	1·3752	1035	—	—	1·4134	1190	870	—	—	—	—	—
500	1·2494	0	0	0	1·2717	0	0	0	1·2944	0	0	0	1·3202	0	0	0
1000	1·2060	434	467	3·3	1·2233	484	504	2·0	1·2413	531	542	1·1	1·2610	592	584	0·8
1500	1·1694	800	816	1·6	1·1830	887	879	0·8	1·1974	970	940	3·0	1·2127	1075	1008	6·7
4000	1·0633	1861	1854	0·7	1·0714	2003	1982	2·1	1·0794	2150	2104	4·6	1·0871	2331	2246	8·5
6000	1·0166	2328	2344	1·6	1·0237	2480	2498	0·8	1·0302	2642	2648	0·6	1·0363	2839	2818	2·1
8000	0·9822	2672	2706	3·4	0·9871	2846	2882	3·6	0·9923	3021	3047	2·6	0·9967	3235	3230	0·5
12000	0·9254	3240	3232	0·8	0·9303	3414	3438	2·4	0·9359	3585	3627	4·2	0·9410	3792	3840	4·8

6. In den Tabellen 14 haben wir den Wert von $\frac{B}{w_0^2}$ nach der Gleichung:

$$w_0 = \frac{36}{\left(12 + 25\sqrt{1 - \frac{27}{8}T_r}\right)}$$

berechnet.

Es ist indessen aber leicht, sich zu überzeugen, dass die Berechnung von w_0 im Ausdruck

$$\log \frac{p + \frac{B}{w_0^2}}{\frac{B}{w_0^2}}$$

nicht ganz genau zu sein braucht, da kleine Änderungen vom $\frac{B}{w_0^2}$ fast keine merkbare Wirkung auf den Wert dieses Ausdruckes ausüben.

Wir können deshalb die Isothermengleichung folgendermassen vereinfachen.

Wir setzen

$$w_0 = \frac{2}{(1 + \sqrt{1 - 4\,T_r})}, \quad \frac{B}{w_0^2} = \frac{B}{4}(2 - 4\,T_r + 2\sqrt{1 - 4\,T_r})$$

und nun

$$\sqrt{1 - 4\,T_r} = 1 - KT_r$$

und bekommen:

$$\frac{B}{w_0^2} = B(1 - K_1 T_r),$$

einen einfachen linearen Ausdruck für $\frac{B}{w_0^2}$.

Tabelle 15.

Prüfung der Gleichung: $\frac{B}{w_0^2} = B(1 - K_1 T_r)$.

T_r	$\frac{B}{w_0^2}$	$1498\left(1 - 21\frac{T_r}{8}\right)$
0·16	867	869
0·17	830	830
0·18	791	790
0·19	752	751
0·20	713	711
0·21	672	672
0·22	630	633

Und wirklich, wie Tabelle 15 zeigt, bekommen wir nach dieser Formel, bei $B = 1498$ kg/qcm $= 1450$ Atm. und $K_1 = \frac{21}{8}$, für $\frac{B}{w_0^2}$ fast dieselben Werte wie früher in Tabelle 14. Wir haben also:

$$\left.\begin{aligned} w &= w_1 - A \log \frac{p + 1450\left(1 - \frac{21}{8} T_r\right)}{p_1 + 1450\left(1 - \frac{21}{8} T_r\right)} \\ &= w_1 - A \log \frac{p + 1450 - 3800\, T_r}{p_1 + 1450 - 3800\, T_r} \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

bei $w < w_1 \leq 1{\cdot}3$.

Bei $w_0 \leq 1{\cdot}3$ und wenn wir für w_0 seinen genauesten theoretischen Ausdruck — $\frac{36}{\left(12 + 25\sqrt{1 - \frac{27}{8} T_r}\right)}$ — setzen, bekommen wir

$$w = \frac{36}{\left(12 + 25\sqrt{1 - \frac{27}{8} T_r}\right)} - A \log \frac{p + 1450 - 3800\, T_r}{1450 - 3800\, T_r}. \qquad (17)$$

Im Gebiet $w > 1{\cdot}3$ können wir, wie Tabelle 12 zeigt, mit guter Annäherung die Gleichung (14) anwenden, wie auch immer bei kleinen und mittleren Drucken (bis 1000 Atm.).

Aus dieser Gleichung bekommen wir für den Druck $p\,(1{\cdot}3)$, bei welchem $w = 1{\cdot}3$ wird, den Wert

$$p\,(1{\cdot}3) = 13333\, T_r - 2360.$$

Setzen wir nun in Gleichung (16) $w = 1{\cdot}3$ und $p = p\,(1{\cdot}3)$ so bekommen wir

$$w = 1{\cdot}3 - A \log \frac{p + 1450 - 3800\, T_r}{9530\, T_r - 910}. \qquad (18)$$

7. Was nun die Grösse A betrifft, so können wir noch folgendes merken:

1. A hat für verschiedene Stoffe bei derselben T_r auch verschiedene Werte. Das zeigt auch die Wirkung der individuellen Eigenschaften des Stoffes auf seine Kompressibilität. Jedoch ist die maximale Differenz der Werte von A für verschiedene Stoffe unterhalb 8%.

2) Der Zusammenhang zwischen A und T_r kann folgendermassen formuliert werden: Wie bekannt, wird die Wärmeausdehnung mit wachsendem Druck immer geringer. Bei $p = 12000$ kg/qcm ist, wie Tabelle 14 zeigt, die Differenz der Werte von w für die verschiedenen untersuchten Isothermen eines und desselben Stoffes unterhalb 2%.

Bei genügend hohen Drucken soll deshalb diese Differenz ganz unbedeutend werden. Wenn wir nun mit Hilfe der Gleichung (16) extrapolieren, so sehen wir auf Grund der Angaben der Tabellen 14, dass schon bei 25000 kg/qcm = 24200 Atm. das Volumen w fast unabhängig von T_r ist.

w soll dann für stark komprimierbare Stoffe (Äthylalkohol und Methylalkohol) ungefähr 0·82, für mässig komprimierbare (Äthyläther) ungefähr 0·83, für schwach komprimierbare (Propylalkohol und PCl_3) ungefähr 0·86, gleich sein.

Ob die Gleichung (16) wirklich bis zu $p = 25000$ kg/qcm gilt, ist sehr zweifelhaft, jedenfalls können wir aber A annähernd nach der Gleichung:

$$w_0 - w_1 = A \log \frac{24200 + 1450 - 3800\, T_r}{1450 - 3800\, T_r}, \tag{16a}$$

oder:

$$1{\cdot}3 - w_1 = A \log \frac{24200 + 1450 - 3800\, T_r}{9530\, T_r - 920} \tag{18a}$$

berechnen, wo $0{\cdot}82 \leq w_1 \leq 0{\cdot}86$ ist; der genaue Wert von w_1 kann auf Grund der experimentellen Untersuchung auch nur einer Isotherme des betreffenden Stoffes bestimmt werden.

Wir müssen jedenfalls noch beachten, dass Bridgmans Untersuchungen, auf welchen alle unsere Ausführungen basieren, nur auf nicht ionisierenden Metalloidverbindungen durchgeführt sind. Für Metalle und Salze sollen vielleicht die Beziehungen ganz andere sein.

8. Aus der Gleichung (16) bekommen wir

$$\frac{dw}{dp} = -\frac{A}{2{\cdot}3}\,(+\,1450 - 3800\, T_r), \tag{19}$$

einen einfachen Ausdruck für die Kompressibilität.

Wir können nach Gleichung (19) die Arbeit der äusseren Kräfte, welche beim reversibeln Zusammendrücken eines Mols vom w_1 bis w_2 durch Druckerhöhung von p_1 bis p_2 geleistet wird, berechnen.

Wir bekommen

$$\left.\begin{aligned} \int_{w_1}^{w_2} E &= \int_{p_2}^{p_1} bp\,dw = -\frac{Ab}{2{\cdot}3}\int_{p_2}^{p_1} dp - \frac{(1450 - 3800\, T_r)}{2{\cdot}3}\int_{w_2}^{w_1} b\,dw \\ &= \frac{Ab}{2{\cdot}3}(p_2 - p_1) - \frac{Ab}{2{\cdot}3}(1450 - 3800\, T_r)\frac{p_2 + 1450 - 3800\, T_r}{p_1 + 1450 - 3800\, T_r} \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

diese Gleichungen (19) und (19a) sind nur im Gebiet der Anwendbarkeit der Gleichung (16) gültig[1]).

Aus der bewiesenen Unabhängigkeit der Kompressibilität, bei gegebener T_r, von den individuellen Eigenschaften des Stoffes folgt auch schon, dass der Wert desjenigen Druckes, bei welchem $w = 1$ wird — wir wollen diesen Druck Grenzdruck nennen — nur von T_r allein abhängt.

Es ist dann auch klar, dass dieser Grenzdruck zusammen mit T_r wachsen muss. Das bestätigen die Angaben der Tabelle 16.

Tabelle 16.
Der Grenzdruck und die relative Temperatur.

p	Äthylalkohol		Methylalkohol		Äthyläther	
	T	T_r	T	T_r	T	T_r
5000	286·6	0·15	271·2	0·146	—	—
6000	331·1	0·174	311·1	0·168	—	—
7000	383·4	0·19	353·4	0·1906	304·1	0·192
8000	—	—	—	—	351·6	0·222

IX. Der kritische Zustand.

Wir haben schon bereits gesehen (Tabelle 2, I. Teil), dass unsere aus der Wärmeausdehnung berechneten Werte von b und a sich sehr von denjenigen Werten unterscheiden, welche aus den kritischen Daten berechnet sind.

Andererseits haben wir aber auch schon bewiesen, dass die van der Waalssche Zustandsgleichung bei Anwendung unserer Konstanten bis zur unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes gültig ist, und es kommt deshalb die Frage nach der wahren Ursache des oben erwähnten Unterschiedes auf.

Die Antwort darauf gibt uns die schon früher bei Betrachtung der Kompressibilität erwiesene Tatsache, dass die van der Waalssche Zustandsgleichung in bezug auf den Zusammenhang zwischen V und p

[1]) Im Gebiet der Gültigkeit der Gleichung (14) haben wir:

$$\beta = \frac{-w^2(w-1)}{4000(2-w)+p_{w^3}} \quad \text{und bei } p = 0, \quad \beta = \frac{-w^2(w-1)}{4000(2-w)}. \qquad (14a)$$

Die Gleichungen (14), (16) und (19) sind wohl empirischer Natur, doch sind sie die einzigen, welche die tatsächlichen Verhältnisse im breitesten Temperatur- und Druckgebiet mit guter Genauigkeit wiedergeben.

Nur bei ganz kleinen Drucken können wir auch die Gleichungen van der Waals und (8) anwenden, jedenfalls aber nur für Berechnung von V und T, jedoch nicht von p.

nicht richtig ist und nur bei kleinen Drucken, wo die Wirkung der letzteren auf den Wert von b verschwindet, die *van der Waalssche* Zustandsgleichung anwendbar ist.

Es ist deshalb sogar bei kleinen Drucken unmöglich, mit Hilfe der *van der Waalsschen* Zustandsgleichung den Druck p richtig zu bestimmen[1]).

Da nun nach der alten Methode die Berechnung von a und b von der Anwendung der *van der Waalsschen* Zustandsgleichung auf die Bestimmung des Druckes bzw. von der Annahme $p_k = \frac{a}{27 b^2}$ ausgeht, so sind auch die alten Werte für a und b von den unserigen verschieden.

Wenn wir uns jetzt überzeugen wollen, ob unsere oder die alten Werte für a und b besser mit den kritischen Daten übereinstimmen, so können selbstverständlich zur Prüfung nur die Angaben über V_k dienen. Diese Prüfung ist in Tabelle 17 durchgeführt.

Dabei haben wir noch folgendes beachtet.

Wir haben schon früher gesehen, dass bei den assoziierenden Substanzen einerseits $b_m < \Sigma b_A$ ist, andererseits eine Verminderung der Assoziation (abnorme Wärmeausdehnung) in der Nähe des kritischen Punktes oder noch früher eintritt.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, dass bei Erwärmung bis zum kritischen Punkte die Assoziation gänzlich verschwindet und deshalb das Molvolumen beim kritischen Punkte nicht $3 b_m$ sondern zu $3 \Sigma b_A$ gleich sein soll. Wir haben deshalb in der Tabelle 17 V_k nicht mit $3 b_m$ sondern mit $3 \Sigma b_A$ verglichen.

Die Spalten 5 und 6 der Tabelle 17 zeigen, dass die durchschnittliche prozentuelle Differenz zwischen V_k und $3 \Sigma b_A$ *vielfach kleiner* ist als die Differenz zwischen V_k und $3 b'$ und dabei fast immer $3 \Sigma b_A < V_k < 3 b'$ ist.

Wir sehen also, dass *schon beim kritischen Punkte selbst* unsere Werte für b einen kolossalen Vorzug im Vergleich mit den alten Werten aufweisen.

Wenn wir noch dazu die grosse Ungenauigkeit der experimentellen Bestimmung von V_k in Betracht ziehen, so sehen wir, dass die Differenz $V_k - 3 b$ vielleicht noch im Rahmen der möglichen Versuchsfehler liegt, nicht aber die Differenz $3 b' - V_k$.

---

[1]) Auch die Gleichung (14) versagt gänzlich in der Nähe des kritischen Punktes bei kleinen Drucken.

Tabelle 17.

Stoff	V_k	$3b'$	$3\Sigma b_A$	$\frac{(3\Sigma b_A - V_k)}{V_k}$ in %	$\frac{(3b' - V_k)}{V_k}$ in %
Äther	282·2	403·2	254·9	−10	+43
Essigsäure	171·25	320·34	164·1	−4	+87
Methylacetat	227·75	328	213·6	−6	+44
Äthylacetat	253·75	—	263·55	+4	—
Propylacetat	345·3	—	312·6	−10	—
Di-*i*-propyl	357·2	521	321·75	−10	+45
n-Heptan	427·8	—	371·25	−13	—
n-Oktan	490·6	—	421	−14	—
Benzol	256·3	360·8	222·75(?)	−13	+40
Brombenzol	329·6	—	273	−18	—
Chlorbenzol	308	—	264·5	−11	—
Äthylalkohol	167·15	252·21	156·3	−7	+51
Kohlendioxyd	91·62	127	89·95	−2	+40
Brom	135·7	—	126·4	−7	—
Wasser	42	91·53	57·3	+36	+118
			Mittel:	−6%	+58%

Tabelle 17a.

Vergleichung der kritischen Daten mit den aus der Wärmeausdehnung berechneten a und b.

Stoff	$\frac{8}{27C}$	T_k	Abweichung in %	$\frac{a}{27b^2}$	p_k	$\frac{\frac{a}{27b^2}}{p_k}$
Äther	469	467	0	61·5	35·65	1·72
Kohlendioxyd	305	301	1	117·85	77	1·53
Benzol	566·2	561·5	1	86·4	49·5	1·62
Äthylacetat	523	523	0	69·6	42·6	1·63
Propylacetat	549·5	549·3	0	60·85	34·8	1·75
Chloroform	533	533	0	88·8	55	1·61
Acetylen	310·7	310	0	108·9	68	1·6
Äthylalkohol	564·4	516·1	9	122·7	64·34	1·91
Methylalkohol	548·7	513	7	178·1	78·5	2·27
Essigsäure	600	594·5	1	123	57·1	2·15
Wasser	673	638	5	63	195	2.37
Chlor	422·9	419	1	120·3	93·5	1·29
Brom	576	575	0	140	—	—
Stickstoff	128	126·2	1	49·2	35	1·41
Sauerstoff	153·5	154·2	0	72·9	56	1·46
Argon	152·4	152	0	70·1	56·6	1·38

Was nun die Beziehung zwischen T_k, p_k und unseren Konstanten betrifft, so zeigen die Zahlen der Tabelle 17a, dass T_k mit Ausnahme der stark assoziierenden Alkohole und Wasser im allgemeinen ganz genau dem Wert $\frac{8}{27\,T_k}$ entspricht. Dagegen ist p_k niemals $\frac{a}{27\,b^2}$ gleich, wie es nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung sein sollte, und die Beziehung $\frac{\frac{a}{27\,b^2}}{p_k}$ ist auch für verschiedene Stoffe ganz verschieden.

Es existiert also keine feste Beziehung zwischen $\frac{a}{27\,b^2}$ und p_k.

Das ist auch verständlich, da wir schon bereits gesehen haben, dass die Wirkung des äusseren Druckes nicht einem individuellen, sondern einem allgemeinen Massstab unterliegt.

X. Sättigungsdruck und Siedepunkt.

Wie bekannt, bestätigt sich das Korrespondenztheorem in bezug auf den Sättigungsdruck nur sehr grob annähernd. Das zeigen ganz klar die Angaben der Tabellen 18 und 18a.

Tabelle 18[1]). Sättigungsdruck und Korrespondenztheorem.

Stoff	$\tau\,(\pi = 0{\cdot}59)$	$\tau\,(\pi = 0{\cdot}088$
Benzol	0·927	0·728
n-Hexan	0·931	0·741
Äthyläther	0·928	0·738
Äthylacetat	0·935	0·750
Propylacetat	0·936	0·754
Essigsäure	0·937	0·762
Methylalkohol	0·938	0·773
Äthylalkohol	0·938	0·774
Max. Differenz:	$\frac{0{\cdot}938 - 0{\cdot}927}{0{\cdot}927} = 1{\cdot}2\,\%$	$\frac{0{\cdot}774 - 0{\cdot}728}{0{\cdot}728} = 6{\cdot}3\,\%$

Tabelle 18a[1]). Sättigungsdruck und Korrespondenztheorem.

Stoff $\tau =$	0·9288	0·7334	0·517
Fluorbenzol $\pi =$	0·59	0·0885	0·00147
Propylacetat $\pi =$	0·556	0·0661	0·00059
Differenz:	6 %	34 %	149 %

[1]) Entnommen aus: R. Jellinek, Lehrb. der physikalischen Chemie, Bd. II, S. 90—91.

Nun müssen wir dies jetzt von neuem mit Hilfe unserer Konstanten und unserer reduzierten Zustandsgleichung

$$\left(p_r + \frac{1}{w^2}\right)(w - 1) = T_r$$

prüfen. Wir haben schon gesehen (Tabelle 17), dass die Grösse

$$p_{kr} = p_k : \frac{a}{b^2}$$

für verschiedene Stoffe ganz verschiedene Werte hat; auch CT_k ergibt Abweichungen von dem Normalwert (0·296), die für stark assoziierende Stoffe (Alkohole) ganz bedeutend sind. Es ist deshalb klar, dass, wenn wir der Reduktion anstatt P_k und T_k, $\frac{a}{b^2}$ und C zugrunde legen, die Resultate der Anwendung des Korrespondenztheorems ganz andere sein können.

Wir haben für eine Reihe von Stoffen auf Grund experimenteller Angaben über ihre Sättigungsdrucke die Werte von T_r für dieselben relativen Sättigungsdrucke ($p_r = 0{\cdot}01 - 0{\cdot}001 - 0{\cdot}0001 - 0{\cdot}00001$) berechnet (siehe Tabelle 18b) und es ergeben sich folgende Resultate:

Tabelle 18b.
Sättigungsdruck und Korrespondenztheorem.

Stoff	$\frac{a}{b_2}$	$10^6\ C$	T'_r	T''_r	x Diff.	T'''_r	x Diff.	T''''_r	x Diff.
Benzol	2155	523·3	0·1385	0·1628	1·1	0·199	1·1	0·2625	1·2
Chlorbenzol	2051	465·3	0·141	0·165	1·03	0·202	1·1	—	—
Brombenzol	2062·6	440·3	0·1416	0·1657	1·03	0·2053	1·16	—	—
Chloroform	2400	556	—	0·1645	—	0·2015	1·12	—	—
Äthyläther	1653	632	—	0·167	—	0·204	1·1	0·2655	1·14
Wasser	12500	440	0·142	0·167	1	0·204	1·1	—	—
Essigsäure	3290	493·7	—	—	—	—	—	—	—
Methylalkohol	4649	539·4	0·1497	0·173	0·89	0·2076	0·96	—	—
Äthylalkohol	3294	525	0·148	0·170	0·88	0·201	0·91	0·2502	0·97
Chlor	3217	707	—	0·152	—	0·190	1·32	0·2543	1·33
Sauerstoff	1968	1920	0·124	0·149	1·35	0·188	1·39	—	—

$T'_r = T_r$ für $p_r = 10^{-5}$ $T'''_r = T_r$ für $p_r = 10^{-3}$
$T''_r = T_r$ für $p_r = 10^{-4}$ $T''''_r = T_r$ für $p_r = 10^{-2}$

1. Für nicht assoziierende Flüssigkeiten liegen die Schwankungen von T_r unterhalb 2·5 %.

2. Bedeutender sind schon die Schwankungen von p_r für assoziierende Flüssigkeiten, jedoch kleiner als bei der Reduzierung durch p_k und T_k: Dort war schon bei 0·088 (ungefähr p_r 0·002) die Differenz bis zu 7% (Tabelle 18), bei uns aber ist sogar bei p_r 0·001 die maximale Differenz nur 4%, und nur bei p_r 0·00001 ist die maximale Differenz 7%.

3. Wenn wir zu gewöhnlichen Gasen übergehen, so zeigt sich eine grosse Diskrepanz, eine ebenso grosse wie bei der alten Reduzierung.

Wir sehen also, dass die Anwendung unserer Konstanten uns die Möglichkeit gibt, wenigstens für die organischen Flüssigkeiten deren C in engen Grenzen schwankt von ($440 \cdot 10^{-6}$ bis $632 \cdot 10^{-6}$) die annähernde Gültigkeit des Korrespondenztheorems in bezug auf den Sättigungsdruck aufrecht zu erhalten.

Die Angaben der Tabelle 18b können uns auch zur Prüfung der van der Waalsschen Sättigungsdruckgleichung:

$$\log \frac{p_k}{p} = A\left(\frac{1}{\tau} - 1\right)$$

dienen. Aus dieser Gleichung bekommen wir:

$$\log p_r = A_0 - 0{\cdot}296 \frac{A}{T_r} = A_0 - \frac{A_1}{T_r} \tag{20}$$

und

$$\log p = A_0 + \log \frac{a}{b^2} - \frac{A_1}{T_r} = A_2 - \frac{A_1}{T_r}, \tag{20a}$$

so dass $\log p$ eine lineare Funktion von $x = \frac{1}{T_r}$ ist.

Da bei unserer Auswahl der Sättigungsdrucke sie sich jedesmal verzehnfachen und ihr Logarithmus deshalb jedesmal um 1 vergrössert wird, so muss auch $x = \frac{1}{T_r}$ jedesmal um dieselbe Grösse $\Delta x = \frac{1}{A_1}$ kleiner werden.

In der Tabelle 12b sind die Differenzen je zweier benachbarter x angegeben, und es ergibt sich folgendes:

1. Die Konstanz der x-Differenzen für jeden einzelnen Stoff bestätigt sich nur annähernd — am besten für das nicht assoziierende Benzol, am schlechtesten für den stark assoziierenden Alkohol.

2. Die Forderung des Korrespondenztheorems, dass A — und deshalb auch die x-Differenz — denselben Wert für alle Stoffe haben soll, bestätigt sich annähernd nur für die nicht assoziierenden Flüssigkeiten und am besten im Intervall von $p_r = 0{\cdot}0001$ bis $p_r = 0{\cdot}001$ (ungefähr $p = 0{\cdot}2$ bis 2 Atm.). Die x-Differenz ist hier $^{10}/_{9}$, und ent-

sprechend ist $A_1 = 0{\cdot}9$; für A_0 bekommen wir dann den Wert 1·5 und endgültig für nichtassoziierende Flüssigkeiten

$$\log p_r = 1{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}9}{T_r}, \tag{20b}$$

oder

$$\log p = 1{\cdot}5 + \log \frac{a}{b_2} - \frac{0{\cdot}9}{T_r}. \tag{20c}$$

Die Gleichung (20c) kann nun zur theoretischen Berechnung der Siedetemperatur dienen. Gewöhnlich wird der Siedepunkt als korrespondierender Zustand betrachtet. Die Siedetemperatur soll immer den gleichen Bruchteil ($^2/_3$) der kritischen Temperatur betragen. In Wirklichkeit schwankt aber dieser Bruchteil in sehr weiten Grenzen (z. B. von 0·547 für Schwefel bis 0·718 für Dekan). Diese grosse Differenz von mehr als 30 % kann nicht durch die Ungenauigkeit des Korrespondenztheorems erklärt werden und beweist, dass der Siedepunkt durchaus nicht eine korrespondierende Temperatur darstellt.

Das ist auch schon von vornherein klar, da der Wert von $\frac{a}{b_2}$ für Wasser z. B. achtmal grösser ist als für Äther (12500 Atm. und 1653 Atm.). Im allgemeinen ist $\frac{a}{b_2} = R : bC$ um so grösser, je kleiner C ist, und wenn wir bei Erweiterung unserer Erfahrung Stoffe mit noch viel kleinerem C in den Kreis unserer Betrachtung ziehen werden, wird es ganz unmöglich sein, die Vorstellung vom Siedepunkt als korrespondierendem Zustande aufrecht zu erhalten.

Es ist deshalb nötig, diese Ansicht schon jetzt zu beseitigen und statt ihr der Berechnung der Siedetemperatur die Gleichung (20a) zugrunde zu legen, in welcher die Verschiedenheit des Wertes von $\frac{a}{b^2}$ schon berücksichtigt wird. Aus dieser Gleichung bekommen wir

$$T_{rs} = \frac{A_1}{\left(A_0 + \log \frac{a}{b^2}\right)} \tag{20d}$$

Für nicht assoziierende Flüssigkeiten, wo $A_1 = 0{\cdot}9$ und $A_0 = 1{\cdot}5$ ist, bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} T_{rs} &= \frac{0{\cdot}9}{1{\cdot}5 + \log \frac{a}{b^2}} = \frac{0{\cdot}9}{1{\cdot}5 + \log \frac{82100000}{10^6\, C \cdot b}} \\ &= \frac{0{\cdot}9}{9{\cdot}42 - \log b - \log 10^6\, C} \end{aligned}\right\} \tag{20e}$$

Tabelle 18c.
Siedepunkte.

Stoff	b	$10^6\,C$	T_{rs} ber.	CT_s beob.	$\pm$ in %
Schwefel	32	225·7[1] (?)	0·162	0·162	—
Brom	42·1	515	0·177	0·172	− 3
Chloroform	61·55	556	0·184	0·186	+ 1
Benzol	72·8	523·3	0·185	0·181	− 2
Fluorbenzol	76·86	531·4	0·187	0·191	+ 2
Chlorbenzol	86	465·3	0·187	0·188	+ 1
Brombenzol	90·3	440·3	0·187	0·189	+ 1
Äthyläther	78·6	632	0·190	0·194	+ 2
Tuleol	89	499	0·189	0·191	+ 1
Diäthylamin	89	599	0·192	0·198	+ 3
Di-*i*-propyl	102	585	0·194	—	—
n-Hexan	102·7	582·3	0·194	0·199	+ 2·5
Wasser	14·9	440	0·161	0·164	+ 2
Methylalkohol	32·7	539·4	0·174	0·183	+ 5
Essigsäure	47·65	493·7	0·178	0·193	+ 8
Äthylalkohol	47·5	525	0·179	0·184	+ 3
Äthylacetat	77·85	565	0·188	0·197	+ 5
Propylacetat	93·15	540	0·191	0·201	+ 5
n-Heptan	118	544·6	0·195	0·202	+ 3·5
n-Oktan	133·2	521	0·1965	0·207	+ 5

In der Tabelle 18c ist diese Gleichung auf eine Reihe nicht assoziierender und auch assoziierender Flüssigkeiten angewendet, und es ergibt sich folgendes:

1. Die nicht assoziierenden Flüssigkeiten ergeben Abweichungen nur bis zu 3 % $\left(\text{statt } 18\,\% \text{ bei Anwendung der Regel } \frac{T_s}{T_k} = \frac{2}{3}\right)$.

2. Die assoziierenden Flüssigkeiten ergeben Abweichungen bis zu 8 %.

Wir glauben, dass diese Resultate als sehr befriedigend angesehen werden können.

Zusammenfassung.

1. Es wird bewiesen, dass, abgesehen von der Assoziation, unsere b sich sehr gut additiv darstellen lassen (wie auch unsere a?).

---

[1] Berechnet nach $T_k = 1313^\circ$.

Die Assoziationsabweichungen bezüglich:

a) der Wärmeausdehnung,

b) Verdampfungswärme und

c) Additivität von b

sind dabei einander parallel.

2. Es werden auf Grund der experimentellen Angaben über die Kompressibilität der Flüssigkeiten neue Isothermengleichungen konstruiert, die mit guter Genauigkeit die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben.

3. Es wird bewiesen, dass die Volumina beim kritischen Punkte viel besser mit unseren, aus den Flüssigkeitsdaten berechneten, als mit den alten aus den kritischen Daten selbst berechneten b übereinstimmen.

4. Es wird bewiesen, dass bei Anwendung unserer a und b das Korrespondenztheorem sich viel besser in bezug auf den Sättigungsdruck bestätigen lässt, als bei Anwendung der alten a und b.

5. Es wird bewiesen, dass bei Anwendung unserer a und b die van der Waalssche Sättigungsdruckgleichung

$$\log \frac{p_k}{p} = A\left(\frac{1}{\tau} - 1\right)$$

sich für wenig assoziierende Stoffe ganz gut bestätigen lässt.

6. Es wird eine Gleichung für die theoretische Berechnung der Siedetemperatur nach den Konstanten a und b aufgestellt und ihre Gültigkeit für wenig assoziierende Flüssigkeiten bewiesen.

Über die Dissoziation des Bleikarbonats.

Von

M. Centnerszwer, G. Falk und A. Awerbuch.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 24.)

1. Frühere Arbeiten.

Trotzdem das Bleikarbonat als Bestandteil des Bleiweisses seit Jahrhunderten hergestellt und verwendet wird, ist über seine Existenzbedingungen nicht viel bekannt. Anzuführen ist die Arbeit von Colson[1], welcher die Dissoziationsspannungen sowohl des trockenen wie des feuchten Bleikarbonats statisch gemessen hat und seine Dissoziationstemperatur beim Atmosphärendruck — durch Extrapolation zu 302° bestimmt hat. Aus der Gleichung von Nernst[2] hat Brill[3] auf Grund der von Thomsen[4] ermittelten Dissoziationswärme diese Temperatur zu 337° berechnet.

Es ist aber bekannt, dass das normale Bleikarbonat zur Bildung basischer Karbonate neigt, welche schon beim einfachen Anrühren des Bleikarbonats mit Bleioxyd und Wasser (bei Gegenwart von etwas Bleiacetat als Katalysator) entstehen[5]. Daher dürfte man erwarten, dass auch bei der thermischen Dissoziation des Bleikarbonats verschiedene Zwischenstufen entstehen, die wir als Oxykarbonate bezeichnen wollen, und deren jede durch eine bestimmte Dissoziationsspannung gekennzeichnet sein muss.

---

1) Compt. rend. **140**, 865 (1905); **148**, 837 (1909).
2) Theoretische Chemie, Stuttgart 1921, S. 800.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 736 (1907).
4) Thermochemische Untersuchungen, Berlin 1906.
5) L. Falk, Chem.-Ztg. **34**, 557 (1910).

Zur Lösung dieser Frage wurde von einem von uns eine dynamische Methode vorgeschlagen, welche an diesem Beispiel zuerst ausgearbeitet und auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft wurde. Ihr Prinzip beruht darauf, dass eine gewogene Menge des Karbonats in einem abgeschlossenen Raum erwärmt, bzw. abgekühlt wird, in welchem sich Kohlensäure von einem bestimmten Partialdruck befindet. Die Drucke, welche bestimmten Temperaturen zugeordnet sind, werden notiert, und aus den erhaltenen p-t-Kurven die Temperaturen, welche dem Anfang der Dissoziation (beim Erwärmen) und dem Ende der Dissoziation (beim Abkühlen) entsprechen, ausgewertet. Hat man in dieser Art für eine Reihe von Partialdrucken der Kohlensäure die Dissoziationstemperaturen festgestellt, so lässt sich die Dissoziationskurve des untersuchten Karbonats unschwer konstruieren.

Die Einzelheiten der Methode sind in einer anderen Arbeit[1]) genau beschrieben und dürfen daher hier übergangen werden. Findet aber die Dissoziation bei der betreffenden Temperatur nicht direkt in Kohlensäure und Metalloxyd statt, so lassen sich mittels unserer Methode — durch längeres Erwärmen bei den gefundenen Dissoziationstemperaturen — die Zwischenprodukte (Oxykarbonate) einzeln isolieren. Ihre Zusammensetzung kann aus dem Kohlensäureverlust ermittelt werden, worauf die Oxykarbonate ebenso wie das ursprüngliche Karbonat behandelt und in bezug auf ihre Dissoziationstemperaturen untersucht werden. Gerade dieser Umstand macht die dynamische Untersuchungsmethode für eine vollständige Erforschung des Verlaufes einer Dissoziation besonders wertvoll.

2. Ausgangsmaterial.

Das für unsere Versuche verwendete Bleikarbonat haben wir selbst aus möglichst reinen Reagenzien hergestellt[2]). 145 g Bleiacetat „Kahlbaum“ wurden in 1 Liter Wasser aufgelöst. In die erhaltene klare Lösung wurde CO_2 aus einem Druckballon bei 40° 7 Stunden eingeleitet. Hierbei fällt reines neutrales Bleikarbonat aus; der kristallinische Niederschlag wurde dann schnell durch ein Saugfilter abgetrennt, mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der Reaktion auf $Pb^{\cdot\cdot}$ ausgewaschen, dann einige Male mit Alkohol und Äther ab-

[1]) M. Centnerszwer und L. Andrusow, Latvijas universitates raksti **10**, 495 (1924); Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924); M. Centnerszwer und B. Bružs, Latvijas universitates raksti **10**, 524 (1924).

[2]) Frémy, Compt. rend. **63**, 714 (1866); Drevermann, Lieb. Ann. **87**, 120 (1853); Abeggs Handb. d. anorg. Chemie **3**, II, 724, Leipzig 1909.

gespült und zum Schluss im Lufttrockenschrank bei 140° getrocknet. Die erhaltene Menge des trockenen Karbonats betrug bloss 28 g.

Der bei 40° aus einer schwach essigsauren Lösung herausfallende Niederschlag ist grob kristallinisch. Bewirkt man jedoch die Fällung bei Zimmertemperatur, so fällt das Bleikarbonat amorph aus. Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen ist ausschliesslich das kristallinische Präparat verwendet worden.

Das Präparat wurde in der Weise analysiert, dass eine gewogene Menge des Karbonats — nach Fresenius-Classen[1] — durch Salzsäure zersetzt und das freigewordene Kohlendioxyd durch Natronkalk absorbiert und gewogen wurde. Andererseits wurde durch Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 440° im CO_2-Strom die Summe: Kohlendioxyd + Wasser bestimmt. Aus der Differenz beider Zahlen erhielt man die Menge des im Karbonat enthaltenen Wassers. Etwas schwieriger gestaltete sich die Bestimmung des Bleies. Blei wurde zunächst als Sulfat gefällt, im Goochschen Tiegel gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen[2]. Weil aber das Sulfat etwas löslich ist, so erhielten wir stets zu kleine Zahlen. Später haben wir uns darauf beschränkt, das nach dem Glühen des Bleikarbonats bei 440° zurückbleibende Bleioxyd in Rechnung zu bringen, da qualitativ nachgewiesen worden war, dass die Gegenwart anderer Metalle in unserem Präparat völlig ausgeschlossen war. Die Resultate der Analyse sind folgende:

PbO (aus d. Sulfat) 82·96%; (als PbO gewog.)	83·26%;	Theorie:	83·52%
CO_2 (nach Fresenius-Classen) . . .	16·13%;	„	16·48%
H_2O (aus der Differenz nach dem Glühen)	0·61%;	„	—
	100·00%;	Theorie:	100·00%

Mit diesem Präparat sind die folgenden Versuche ausgeführt worden.

3. Zusammensetzung und Dissoziation der Oxykarbonate des Bleies.

Schreiben wir die Gleichung der Dissoziation des Bleikarbonats

$$pPbCO_3 = qPbO \, . \, rPbCO_3 + qCO_2,$$

wobei

$$q + r = p,$$

so ist q gleich der Anzahl der Mole PbO im Oxykarbonat, während $q + r = p$ gleich ist der Summe der Mole $PbO + PbCO_3$ (mit anderen

Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 321, 6. Auflage, Leipzig-Wien 1913.

[2] Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 144 (1913).

Worten der Gesamtzahl der Mole) im Oxykarbonat. Daher ist die Zahl

$$\text{Molprozent } PbO = 100\,\frac{q}{p}\,.$$

Andererseits ist p gleich der Anzahl Mole CO_2 im ursprünglichen Karbonat, q gleich der Anzahl der Mole CO_2, welche während der Dissoziation ausgeschieden wurden. Daraus folgt:

$$\text{Molprozent } PbO = \frac{\text{Mole ausgeschiedener } CO_2 \cdot 100}{\text{Mole ursprünglich vorhandener } CO_2} = \frac{\text{Gewichtsverlust} \cdot 100}{\text{Ursprüngliche Menge } CO_2}\,.$$

Hat die ursprüngliche Menge des neutralen $PbCO_3$ a g betragen, so ist die in ihm vorhandene Menge $CO_2 = \frac{16{\cdot}48}{100}\,a$. War der gesamte Gewichtsverlust, welcher zur Bildung des gegebenen Oxykarbonats führte, gleich b g, so berechnen wir die molekulare Zusammensetzung des erhaltenen Produkts nach der einfachen Formel:

$$\text{Molprozent } PbO = \frac{b}{16{\cdot}48\,a} \cdot 10^4.$$

Das oben beschriebene Präparat wurde im elektrischen Röhrenofen zwischen den Temperaturen 240° und 285° erwärmt, wobei folgende Drucke am Manometer abgelesen wurden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.
Dissoziation des neutralen Bleikarbonats in 100%iger CO_2.
Gewicht der Substanz = 1·0046 g. Barometerstand = 751·1 mm.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
Nr. 11 0	266	15	Nr. 11 120	282	69
11	268	13·5	123	280	74
19	270	13	153	277	77
27	272	13	154	*275	74
35	274	13	159	274	72·5
45	276	12	164	272	69
57	*278	12	170	269	64·5
62	280	13	Nr. 12 175	267	61·5
67	282	14	184	268	62·5
74	284	16	189	270	65
81	286	19	193	272	67·5
89	288	26	196	274	69·5
99	289	42	200	*276	72·5
101	288	45·5	205	278	75·5
108	285·5	50	224	279·5	82·5
112	284	58·5	273	278	102·5

Die erhaltenen Zahlen werden durch die Fig. 1 veranschaulicht. Aus den erhaltenen Kurven ergibt sich, dass die Dissoziation bei 278°

beginnt und bei 276° aufhört. Wir dürfen als mittlere Dissoziationstemperatur des neutralen Bleikarbonats beim Atmosphärendruck 277° annehmen.

Das Präparat wurde während mehrerer Stunden im CO_2-Strom bei 281° erwärmt und zwar so lange, bis die Kohlensäureentwicklung

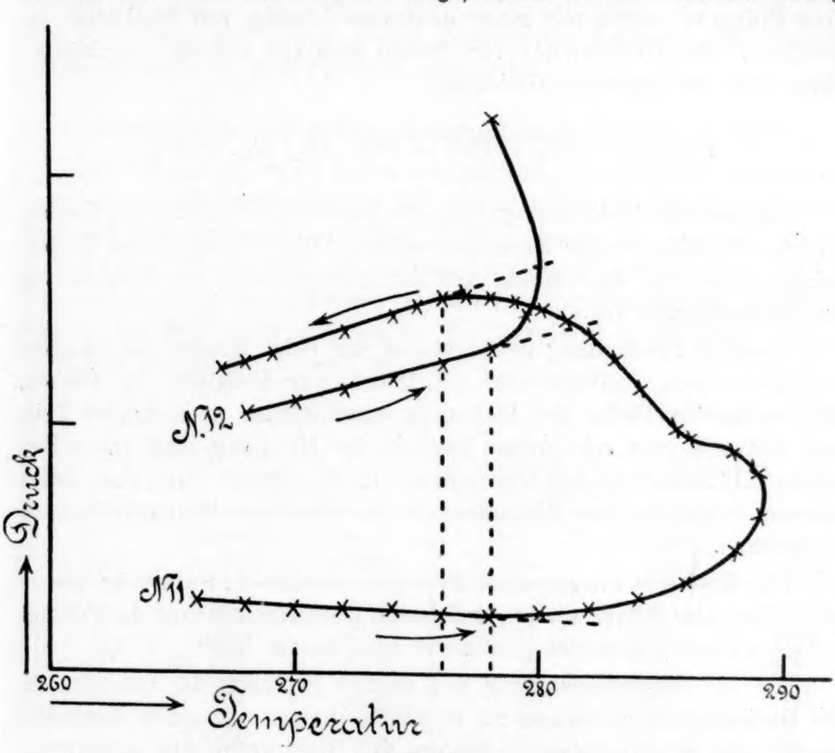


Fig. 1.
Dissoziation des $PbCO_3$ in 100% CO_2 (Tabelle 1).

gänzlich aufgehört hat. Es ergab sich ein Gewichtsverlust des Präparats von 0·0662 g, welcher folgender Zusammensetzung entspricht.

Molprozent PbO . . . . $\frac{662}{16{\cdot}48 \cdot 1{\cdot}0046} = 40{\cdot}00\,\%$

$\frac{\text{Mole } PbO}{\text{Mole } PbCO_3}$ im Oxykarbonat . . . . $= 0{\cdot}665$

CO_2 im Oxykarbonat: gefunden . . . . $\frac{0{\cdot}0994 \cdot 100}{0{\cdot}9384} = 10{\cdot}59\,\%$

CO_2 im Oxykarbonat: Theorie für $3\,PbO.5\,PbCO_3$ $\frac{220 \cdot 100}{2004} = 10{\cdot}98\,\%$

Ungeachtet dessen, dass das Bleikarbonat in diesem Versuch 6·6% seiner Kohlensäure verloren hatte, behielt es seine weisse Farbe. Diese Tatsache weist auf die Abwesenheit des freien Bleioxyds hin. Ausserdem wurde die Abwesenheit der Bleiglätte im erhaltenen Zwischenprodukt durch die folgende qualitative Reaktion bestätigt. Das Präparat wurde mit einer neutralen Lösung von Bleiacetat geschüttelt. Bei Gegenwart von freiem Bleioxyd entsteht basisches Bleiacetat laut folgender Gleichung:

$$Pb(CH_3 . COO)_2 + PbO = PbO . Pb(CH_3 . COO)_2.$$

Das basische Bleiacetat erzeugt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung. Die Bildung dieses Niederschlags blieb bei Anwendung des Zwischenprodukts der Dissoziation des Bleikarbonats aus.

Dieselbe Erscheinung beobachteten wir beim blossen Verreiben des trockenen Bleikarbonats mit trockener Bleiglätte im Mörser. Die orangerote Farbe des Bleioxyds verschwindet nach kurzer Zeit, und das erhaltene rein weisse Produkt der Mischung zeigt keine Reaktion mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid. Daraus folgt, dass beim blossen Verreiben des Bleikarbonats mit Bleioxyd Bleioxykarbonate entstehen[1]).

Für das erste intermediäre Produkt, welches L. Falk[2]) im russischen Bleiweiss festgestellt hat, und dessen Zusammensetzung der Formel $3PbO . 5PbCO_3$ entspricht, erfordert die Theorie 10·98% CO_2.

Um die Zusammensetzung des ersten Produkts der Dissoziation des Bleikarbonats genauer zu ermitteln, haben wir einen Kontrollversuch mit einer grösseren Menge des Bleikarbonats ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden 4·0344 g der Substanz im elektrischen Ofen erwärmt. Dieses Präparat fing schon bei 243° an zu dissoziieren (wahrscheinlich infolge des geringen Wassergehalts) und wurde über Nacht bei 250° bis zur Gewichtskonstanz gehalten. Die darauf folgende Wägung ergab einen Gewichtsverlust von 0·2500 g. Daraus berechnet sich das Verhältnis:

---

1) Dass neutrales Bleikarbonat mit Bleioxyd bei Gegenwart von Wasser und Bleiacetat als Kontaktsubstanz Bleiweiss bildet, ist bekannt; diese Tatsache bildet die Grundlage des von L. Falk eingeführten Verfahrens zur Darstellung von Bleiweiss, vgl. L. Falk, Chem.-Ztg. **34**, 557 (1910).

2) L. Falk, Chem.-Ztg. **34**, 567 (1910).

$$\frac{\text{Mole } PbO}{\text{Mole } PbCO_3} = \frac{25{\cdot}00}{16{\cdot}48 \cdot 4{\cdot}0344 - 25{\cdot}00} = 6{\cdot}030$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Gehalt des erhaltenen}\\ \text{Oxykarbonats an } CO_2\end{array}\right\} \frac{4{\cdot}0344 \cdot 0{\cdot}1648 - 0{\cdot}2500}{4{\cdot}0344 - 0{\cdot}2500} \cdot 100 = 10{\cdot}94\,\%\ CO_2$$

Gehalt des $3PbO.5PbCO_3$ an CO_2: theoretisch $= 10{\cdot}98\,\%\ CO_2$

Man kann auf Grund dieser Analyse die Existenz des Trioxypentakarbonats als sichergestellt betrachten.

4. Dissoziation des Trioxypentakarbonats $3PbO.5PbCO_3$.

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, dass bei der Dissoziation des neutralen Bleikarbonats bei 277° ein intermediäres Zwischenprodukt von der Zusammensetzung $3PbO.5PbCO_3$ entsteht, welches wir als Trioxypentakarbonat bezeichnen wollen. Erwärmt man dieses Produkt im CO_2-Strom weiter, so bemerkt man den Beginn der Dissoziation bei 284°, wie aus den in der Tabelle 2 angeführten Zahlen folgt (vgl. hierzu die Kurven in der Fig. 2).

Tabelle 2.
Dissoziation des $3PbO.5PbCO_3$ in 100%iger CO_2.
Gewicht des $PbCO_3 = 1{\cdot}0046$ g.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
Nr. 13 2	272	20·5	Nr. 13 65	↑ 287	101
5	274	21·5	67	286	102·5
8	276	22·5	69	285	104
11	278	23·5	72	284	104·5
15	280	24·5	75	*283	104·5
19	282	25·5	78	282	104
23	*284	26·5	81	281	103
28	287	29	85	280	102
32	289	31·5	111	275	97
36	291	34	Nr. 14 119	276	99
40	↓ 293	40	124	278	102
43	294	50	127	280	104
52	↑ 293	85	133	282	107
56	291	90	139	*285	111
58	290	93	143	287	115
60	289	95	148	290	120
63	288	98	156	↓ 293	143·5

Die Resultate der Tabelle 2 sind in den Diagrammen Nr. 13 und 14 der Fig. 2 enthalten und ergeben für die Dissoziationstemperatur des Trioxypentakarbonats den Durchschnittswert 284°. Der gesamte Gewichtsverlust unterhalb 307° betrug 0·0864 g.

$\frac{\text{Mole } PbO}{\text{Mole } PbCO_3}$ im Oxykarbonat. . . . . $= 1{\cdot}090$

CO_2 im Oxykarbonat gefunden . . . . $\frac{0{\cdot}0792 \cdot 100}{0{\cdot}9182} = 8{\cdot}626\,\%\ CO_2$

CO_2 im $PbO \,.\, PbCO_3$ theoretisch. . . . $\frac{44 \cdot 100}{490} = 8{\cdot}980\,\%\ CO_2$

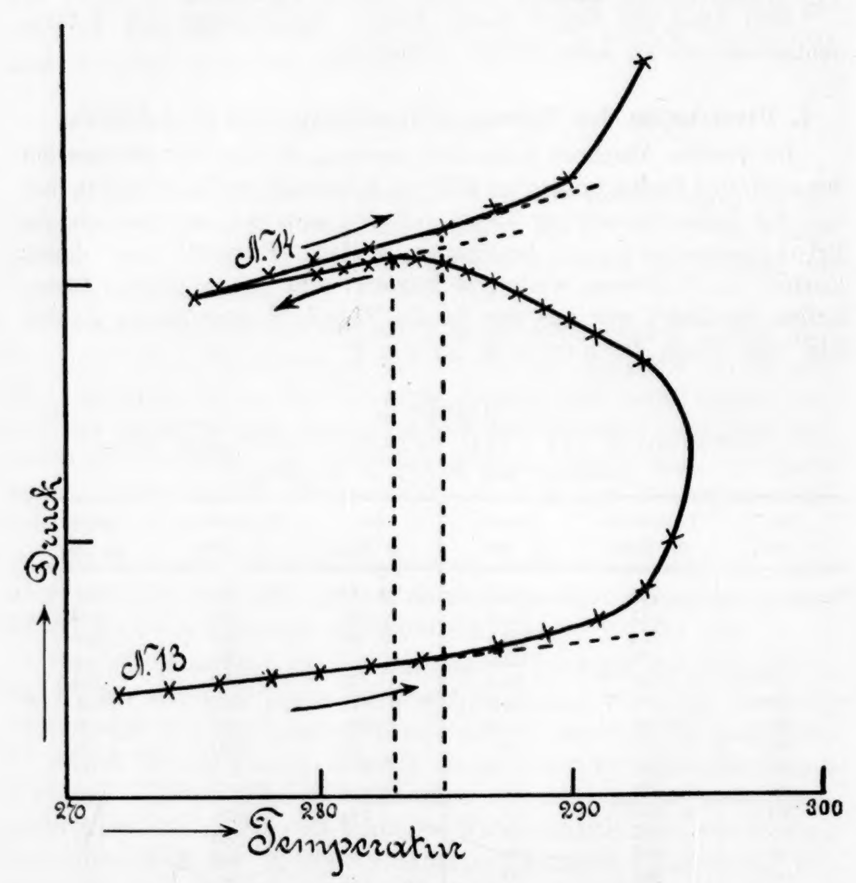


Fig. 2.
Dissoziation des $3\,PbO \,.\, 5\,PbCO_3$ in 100% CO_2 (Tabelle 2).

5. Dissoziation des Monooxykarbonats $PbO \,.\, PbCO_3$.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung ergab sich die Dissoziationstemperatur des zweiten Zwischenprodukts zu 368°. Die zahlenmässigen Angaben für die Erwärmungs- und Abkühlungskurven sind in der Tabelle 3 und in der Fig. 3 enthalten.

Zwischen 382° und 390° fand eine starke Kohlensäureentwicklung statt. Das Präparat wurde während 3 Stunden bei 392° gehalten, bis die Gasausscheidung aufgehört hat, worauf sich eine Gewichtsabnahme des ursprünglichen Karbonats gleich 0·1112 g ergab. Daraus folgt die Zusammensetzung

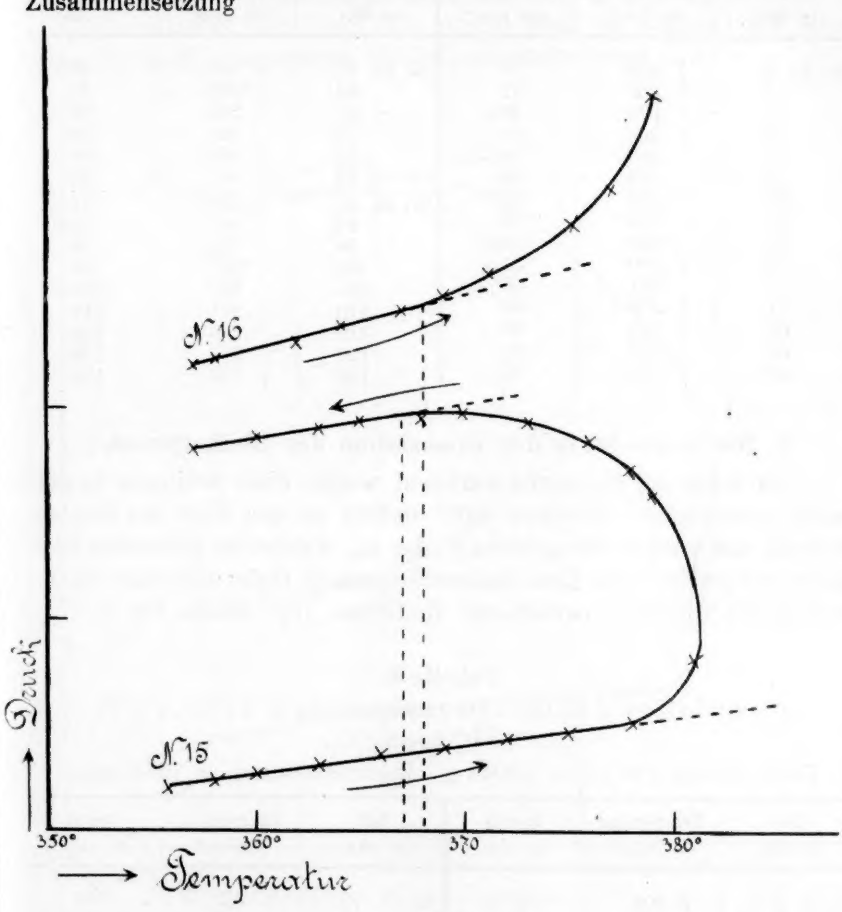


Fig. 3.
Dissoziation des $PbO \, . \, PbCO_3$ in 100 % CO_2 (Tabelle 3).

$\frac{\text{Mole } Pb}{\text{Mole } PbCO_3}$ im Oxykarbonat. . . . . $= 2{\cdot}043$

CO_2 im Oxykarbonat gefunden. . . . . $\frac{0{\cdot}0544 \cdot 100}{0{\cdot}8934} = 6{\cdot}088\ \%\ CO_2$

CO_2 in $2\,PbO \, . \, PbCO_3$ . . . . $\frac{44 \cdot 100}{713} = 6{\cdot}172\ \%\ CO_2$

Tabelle 3.

Dissoziation des Monooxymonokarbonats in 100%iger CO_2.
Gewicht des $PbCO_3$ = 1·0046 g. Barometerstand = 765·7 mm.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
Nr. 15 0	356	10	Nr. 15 61	370	98·5
7	358	12	64	*368	98
10	360	13·5	67	365	97
14	363	16	70	363	95
17	366	18·5	74	360	93
19	369	20	79	357	90
23	372	22	Nr. 16 87	358	91·5
26	375	23	94	362	95·5
32	*378	25·5	98	364	99
37	380	31·5	102	*367	103
40	381	40	105	369	106·5
51	379	80	110	371	112
52	378	86	119	375	124
55	376	92	126	377	132
58	373	97	132	379	154

6. Die letzte Stufe der Dissoziation des Bleikarbonats.

Das erhaltene Dioxymonokarbonat wurde einer weiteren Erwärmung unterworfen. Oberhalb 410° verliert es den Rest des Kohlendioxyds und nimmt eine gelbrote Farbe an, welche der gebildeten Bleiglätte entspricht. Die Dissoziationstemperatur ergibt sich aus folgenden in der Tabelle 4 enthaltenen Resultaten (vgl. hierzu Fig. 4).

Tabelle 4.

Dissoziation des Dioxymonokarbonats $2PbO.PbCO_3$ in 100%iger CO_2.
Gewicht des $PbCO_3$ = 1·0046 g. Barometerstand = 763·0 mm.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
Nr. 17 0	404	22·5	Nr. 17 70	422	163
2	407	25·5	75	419	166·5
7	410	29	79	*416	167
16	415	33	83	414	165
22	418	34·5	87	412	163·5
27	422	36·5	91	410	160·5
34	*426	37	95	409	160
43	431	40	Nr. 18 102	413	163·5
47	432	54	105	*415	166
51	433	85	109	418	171
59	431	121	111	420	175
65	426	145	116	424	192

Schliesst man den ersten im Versuch Nr. 17 erhaltenen, offenbar zu hohen Wert aus (welcher durch eine Verzögerung der Dissoziation hervorgerufen wurde), so erhält man die mittlere Dissoziationstemperatur des **letzten** Zwischenprodukts gleich 415·5° (vgl. Fig. 4). Der gesamte Gewichtsverlust des Bleikarbonats betrug 0·1692 g = 16·84 %.

Theoretischer Gehalt an CO_2 beträgt 16·48 %, während laut Analyse $CO_2 + H_2O$ zusammen 16·74 % ausmachen (vgl. S. 31).

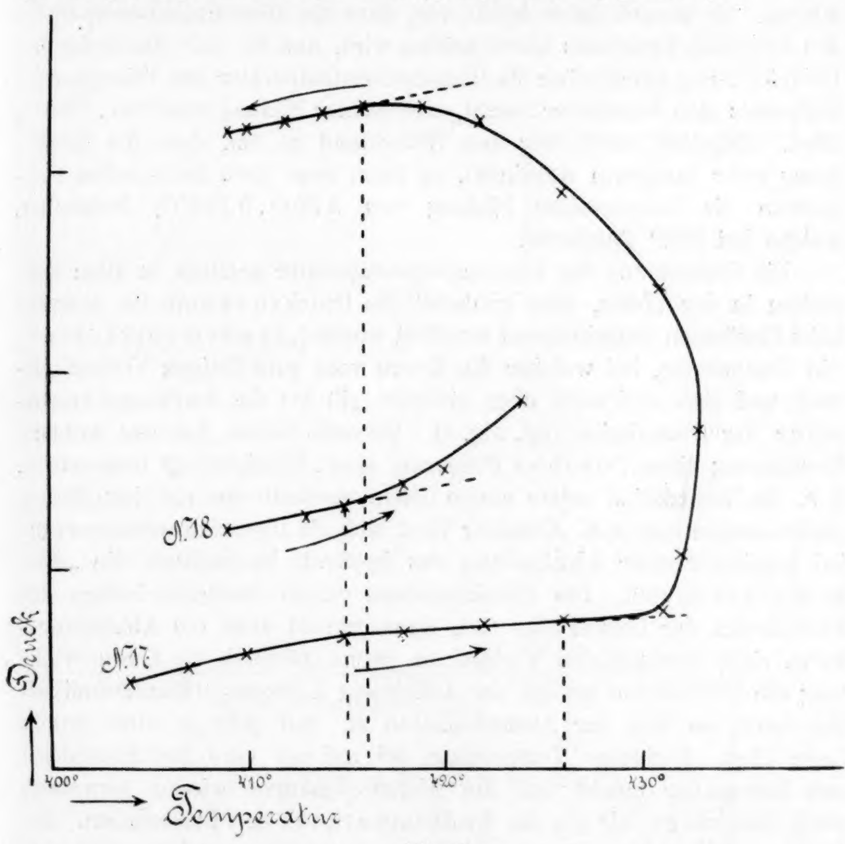


Fig. 4.
Dissoziation des $2PbO.PbCO_3$ in 100 % CO_2 (Tabelle 4).

7. Die *t-x*-Kurve im System $PbO + CO_2$.

Ausser den vorher mitgeteilten sind noch mehrere andere Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung der Oxykarbonate des Bleies und ihrer Dissoziationstemperaturen angestellt worden. Ohne

auf die Einzelheiten dieser letzteren Versuche einzugehen, geben wir nachstehend eine allgemeine Übersicht über die erhaltenen Resultate wieder.

Bei einigen Versuchen fiel uns auf, dass das Trioxypentakarbonat $3PbO.5PbCO_3$ unter den Produkten der Dissoziation fehlte. Diese sonderbare Tatsache findet ihre Erklärung in dem Umstand, dass manche Präparate des Bleikarbonats ausserordentlich langsam dissoziieren. Es kommt daher leicht vor, dass die Dissoziationstemperatur des neutralen Karbonats überschritten wird, und bei der stattfindenden Überhitzung unmittelbar die Dissoziationstemperatur des Trioxypentakarbonats sich bemerkbar macht, welche zur Bildung von $PbO.PbCO_3$ führt. Reguliert man aber den Widerstand so ein, dass die Erwärmung sehr langsam stattfindet, so kann man auch bei solchen Präparaten die intermediäre Bildung von $3PbO.5PbCO_3$ feststellen, welche bei 272° stattfindet.

Die Bestimmung der Dissoziationstemperatur geschah in allen Versuchen in der Weise, dass zunächst die Druckzunahme im Apparat beim Erwärmen fortschreitend ermittelt wurde („Erwärmungskurve"). Die Temperatur, bei welcher die Kurve vom geradlinigen Verlauf abwich und sich steil nach oben richtete, gilt als die Anfangstemperatur der Dissoziation (vgl. Fig. 1). Oftmals wurde bei der ersten Erwärmung eines frischen Präparats eine „Überhitzung" beobachtet, d. h. die Dissoziation setzte einige Grade oberhalb der richtigen Dissoziationstemperatur ein. Genauer lässt sich die Dissoziationstemperatur bei kontinuierlicher Abkühlung des Apparats beobachten (die „Abkühlungskurve"). Die Druckzunahme dauert zunächst infolge des Fortschritts der Dissoziation fort, dann nimmt aber die Abkühlungskurve einen horizontalen Verlauf an (wenn nämlich die Gasentwicklung die Kontraktion infolge der Abkühlung kompensiert) und schliesslich neigt sie sich der Abszissenachse zu und geht in eine gerade Linie über. Diejenige Temperatur, bei welcher eine Druckabnahme sich bemerkbar macht und die Abkühlungskurve wieder geradlinig wird, bezeichnen wir als die Endtemperatur der Dissoziation. Jedoch ist auch hier auf eine möglichst langsame und regelmässige Temperaturänderung achtzugeben, welche eine notwendige Voraussetzung der Genauigkeit der Bestimmungen bildet.

Unsere Methode wird um so empfindlicher, je grössere Menge der Substanz angewandt wird. Indem wir in einem Versuch das Gewicht des Bleikarbonats auf 4 g steigerten, beobachteten wir den Anfang der Dissoziation schon bei 262°, bzw. ein Aufhören des Dissoziationsvor-

gangs bei 258°. Die meisten Versuche sind jedoch mit geringeren Mengen der Substanz ausgeführt worden, nämlich 0·5 bis 1·0 g. Unter solchen Umständen erhält man gut reproduzierbare und miteinander vergleichbare Resultate.

Betrachten wir das untersuchte System als zusammengesetzt aus zwei Bestandteilen ($PbO + CO_2$), so lehrt uns das Phasengesetz, dass das System univariant sein muss, da im Gleichgewicht drei

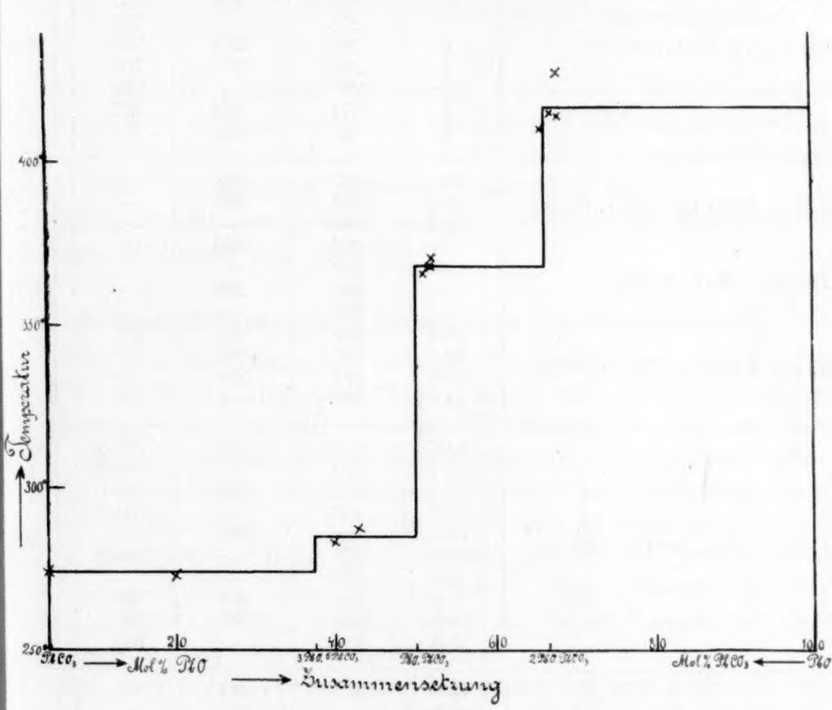


Fig. 5.
Die t-x-Kurve im System $PbO + CO_2$.

Phasen koexistieren (zwei feste Phasen und gasförmiges CO_2). Mit anderen Worten: bei konstantem Partialdruck des Kohlendioxyds muss die Dissoziationstemperatur in einem bestimmten Intervall konstant (d. h. von der Zusammensetzung unabhängig) sein. Das in der Fig. 5 gezeichnete Diagramm, dem die in der Tabelle 5 angegebenen Zahlen zugrunde gelegt wurden, lehrt uns, dass diese Forderung der Phasenregel tatsächlich erfüllt ist.

Tabelle 5.

Feste Phasen im Gleichgewicht	Mol-prozent PbO	Anfangstemperatur in Grad der Dissoziation	Endtemperatur in Grad der Dissoziation	Barometerstand	Mittelwert in Grad
$[PbCO_3] . [3PbO . 5PbCO_3]$	0	274	—	—	274
	20·1	273	—	—	
	0	278	276	751	
	0	278	—	751	
	0	283	282	767	
	0	285	274	767	
	0	267	—	767	
	0	274	263	767	
	0	266	263	767	
$[3PbO . 5PbCO_3] . [PbO . PbCO_3]$	43·0	287	288	—	286
	39·9	284	283	—	
	39·9	285	—	—	
$[PbCO_3] . [PbO . PbCO_3]$	—	288	290	—	
	—	289	—	—	
	—	280	283	—	
	—	280	—	—	
$[3PbO . 5PbCO_3] . [PbO . PbCO_3]$	42·5	285	—	758	
	42·5	287	286	758	
	42·5	291	284	758	
	42·5	289	—	758	
$[PbO . PbCO_3] . [2PbO . PbCO_3]$	51·7	370	369	764·3	360
	51·7	370	—	764·3	
	52·2	378	367	765·7	
	52·2	368	—	765·7	
	51·5	368	363	—	
	51·5	368	—	765·7	
	52·1	370	—	—	
	51·8	354	338	763	
	51·8	338	343	763	
	51·8	339	—	763	
$[2PbO . PbCO_3] . [PbO]$	66·0	413	412	—	412
	66·0	—	413	—	
	66·0	410	412	—	
	67·1	(426)	416	764	
	67·1	415	—	764	
	68·3	(435)	(430)	—	
	68·3	425	—	—	
	68·3	414	414	—	
	68·2	417	400	760	
	68·2	397	—	760	

Auf diese Weise gelingt es die Existenz und die Zusammensetzung von drei Oxykarbonaten nachzuweisen, welche zum Teil als Anhydride bekannter basischer Bleikarbonate aufzufassen sind:

	Basische Karbonate nach Falk[1]	Oxykarbonate
Ia	H_2PbCO_4	$PbCO_3$ = norm. Bleikarbonat
Ib	Pb_2CO_4	$PbO.PbCO_3$ = Monooxymonokarbonat
II	$2PbCO_3.Pb(OH)_2$	—
III	$3PbCO_3.Pb(OH)_2.PbO$	—
IV	$4PbCO_3.2Pb(OH)_2$	—
V	$5PbCO_3.2Pb(OH)_2.PbO$	$3PbO.5PbCO_3$ = Trioxypentakarbonat
	—	$2PbO.PbCO_3$ = Dioxymonokarbonat

Die unter V genannte Verbindung, welche den Hauptbestandteil des nach dem holländischen oder russischen Verfahren dargestellten Bleiweisses bildet, leitet sich von fünf Molekülen Orthokohlensäure ab, welche wahrscheinlich ringförmig angeordnet sind[2].

Darin kommt eine gewisse Analogie zwischen den Karbonaten und den Silikaten zum Ausdruck[3].

8. Umkehrbarkeit der Dissoziation des Bleikarbonats.

Bleiglätte absorbiert bei höherer Temperatur begierig Kohlendioxyd[4]. 1·2870 g Bleioxyd (erhalten durch vollständige Dissoziation des Bleikarbonats) wurden während $3^1/_2$ Stunden bei 335° der Wirkung reinen, trockenen Kohlendioxyds beim Atmosphärendruck unterworfen. Eine starke Gasabsorption liess sich am Manometer beobachten. Nach Schluss des Versuchs wurde eine Gewichtszunahme von 0·0700 g festgestellt. Diese Gewichtszunahme entspricht einem Gehalt des entstandenen Produkts von 5·16 % CO_2, während das Oxykarbonat $2PbO.PbCO_3$ (welches allein bei dieser Temperatur stabil sein kann) 6·17 % CO_2 enthalten muss.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Präparat angestellt, welcher durch Erwärmung des Bleikarbonats in Luft auf eine Temperatur von 180° erhalten wurde. Nach 8stündigem Erwärmen im Trockenschrank hatte das neutrale Bleikarbonat 57·2 % des in ihm enthaltenen Kohlendioxyds verloren. Als nun das erhaltene Produkt bei 220° im trocknen Kohlendioxydstrom erwärmt wurde, betrug die Ge-

[1] Chem.-Ztg. **34**, 567 (1910).

[2] L. Falk, Chem.-Ztg. **34**, 937 (1910).

[3] W. und D. Asch, Die Silikate in chemischer und technischer Beziehung. Berlin 1911.

[4] Colson, Compt. rend. **140**, 865 (1905); hiergegen Debray, Compt. rend. **86**, 513 (1878).

wichtszunahme nach 4 Stunden 0·0070 g oder 1·62% der angewandten Substanzmenge.

Auf eine Absorption des Kohlendioxyds deutet auch die Druckabnahme, welche in mehreren Versuchen beim Erwärmen der Oxykarbonate im CO_2-Strom beobachtet war.

Wir können daher annehmen, dass es sich bei der stufenweisen Dissoziation des Bleikarbonats um folgende Gleichgewichte handelt:

$$\text{I.} \quad 8\,PbCO_3 \rightleftarrows 3\,PbO\,.\,5\,PbCO_3 + 3\,CO_2$$

$$\text{II.} \quad 3\,PbO\,.\,5\,PbCO_3 \rightleftarrows 4[PbO\,.\,PbCO_3] + CO_2$$

$$\text{III.} \quad 3[PbO\,.\,PbCO_3] \rightleftarrows [2\,PbO\,.\,PbCO_3] + CO_2$$

$$\text{IV.} \quad 2\,PbO\,.\,PbCO_3 \rightleftarrows 3\,PbO + CO_2.$$

9. Dissoziation des Bleikarbonats in verdünntem Kohlendioxyd.

Um die Dissoziationstemperaturen des Bleikarbonats und der Oxykarbonate bei vermindertem Partialdruck des Kohlendioxyds zu bestimmen, wurden Gemische des Kohlendioxyds mit reinem Stickstoff hergestellt[1]). Zu diesem Zweck wurde ein verbrauchter Kohlensäureballon mittels einer Ölpumpe evakuiert und dann mit einem Stickstoffballon verbunden. Um den Stickstoff von Sauerstoff frei zu bekommen, wurde das Gas über „pyrophores" Kupfer geleitet, welches im schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt wurde. Nachdem der Druck im Mischballon bis zur bestimmten Höhe gestiegen war, wurde aus einem andern Ballon Kohlendioxyd bis zu einem Gesamtdruck von 2—3 Atm. zugepumpt. Dann wurde der Mischballon in liegender Stellung 24 Stunden gelassen, bis sein Inhalt infolge der Diffusion völlig einheitlich geworden ist. Die Analyse des Gasgemisches wurde im Apparat von Orsat ausgeführt. Kohlendioxyd wurde mit KOH, Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol absorbiert und Stickstoff aus der Differenz berechnet.

Bei der Untersuchung der Dissoziation des Bleikarbonats im verdünntem Kohlendioxyd zeigte sich die Temperatur des Anfangs und des Endes der Dissoziation bedeutend niedriger als im reinen Kohlendioxyd. Da die Zusammensetzung des Gasgemisches im Versuchsrohr infolge der stattfindenden Dissoziation eine gewisse Änderung erfahren musste, so wurde der Gasinhalt des Versuchsrohrs durch „Ausspülung" mit frischem Gas öfters erneuert, besonders dann, wenn die Dissoziation schon angefangen hatte. Trotzdem zeigte es sich, dass

[1]) M. Centnerszwer und L. Andrusow, Latvijas universitates raksti **10**, 495 (1924); Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924).

die Erniedrigung der Dissoziationstemperatur infolge der Verdünnung des Kohlendioxyds nur bei der erstmaligen Erwärmung, bzw. Abkühlung eines frischen Präparats auftrat. Wurde die Bestimmung mit demselben Präparat wiederholt, so trat keine scharfe Wendung der Erwärmungskurve bei der Dissoziationstemperatur auf. Die Dissoziation trat vielmehr deutlich erst bei derjenigen Temperatur auf, bei welcher sie bei normalem Druck in reinem Kohlendioxyd aufzutreten pflegt. Wir erklären diese Tatsache (welche sich von dem Befund am Cadmiumkarbonat wesentlich unterscheidet) folgendermassen.

Die äussere Schicht des Bleikarbonats fängt an zu dissoziieren, wenn der Dissoziationsdruck dieser Schicht den Partialdruck des Kohlendioxyds im Gasgemisch übersteigt. Ist jedoch diese äussere Schicht zersetzt, dann muss (bei einer Wiederholung des Versuchs) das Gas aus dem Inneren der Substanz sich den Weg in die äussere Atmosphäre bahnen. Dieser Fall tritt aber erst dann ein, wenn der Dissoziationsdruck des Bleikarbonats den äusseren Gesamtdruck des Gasgemisches übersteigt, d. h. wenn er grösser wird, als der Atmosphärendruck.

Wir geben in nachstehender Tabelle 6 die Dissoziationsdrucke des $PbCO_3$ zwischen 216° und 268° wieder[1]).

Tabelle 6.
Dissoziationsdrucke des $PbCO_3$ zwischen 216° und 268°.

Temperatur in Grad	Dissoziations-druck in mm
216	78·7
230	190
230	194
252·5	367
255·5	376
257	394
268	765

Durch Erwärmen des Bleikarbonats bis 300° im Kohlensäurestrom haben wir eine grössere Menge des zweiten Zwischenproduktes der Dissoziation des Bleikarbonats hergestellt, dessen Zusammensetzung der Formel $PbO . PbCO_3$ entspricht. Dieses Monooxymonokarbonat wurde ebenso wie das normale Bleikarbonat in verdünntem Kohlendioxyd bei verschiedenen Partialdrucken des letzteren untersucht. Im

[1]) Das ausführliche Material nebst Tabellen und Kurven wird in den Annalen der Universität Lettlands demnächst erscheinen.

allgemeinen erwiesen sich die Resultate als genauer reproduzierbar, als diejenigen im vorigen Abschnitt, und besonders zeigten die teilweise dissoziierten Präparate dieselbe Dissoziationstemperatur wie die frischen. Das mag einerseits an der grösseren Dissoziationsgeschwindigkeit des Monooxykarbonats liegen, — anderseits daran, dass das Gefüge des Bleikarbonats bei der ersten Dissoziation bedeutend gelockert worden ist. Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7.

Dissoziationsdrucke des $PbO . PbCO_3$ zwischen 299° und 341°.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm
299	78·0
311·5	211
327	369
341	760

Durch Erwärmung des normalen Bleikarbonats auf 370° im Kohlensäurestrom bis zur Beendigung der Dissoziation wurde das Dioxymonokarbonat dargestellt, mit welchem die folgenden Versuche angestellt wurden.

Tabelle 8.

Dissoziationsdrucke des $2 PbO . PbCO_3$ zwischen 338° und 405°.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm
338	77·8
350·5	195
355	200
374	367
375	371
378	374
405	761

Wir erhalten auf Grund einer graphischen Interpolation folgende drei empirische Gleichungen[1]):

[1]) Leider gelang es uns nicht, eine genügende Menge des Trioxypentakarbonats herzustellen, um auch für dieses Präparat die Dissoziationsisochore zu ermitteln.

für das normale Bleikarbonat $PbCO_3$:

$$\log p = -\frac{19816}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}2 \qquad (2a)$$

für das Monooxymonokarbonat $PbO \, . \, PbCO_3$:

$$\log p = -\frac{23047}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}2 \qquad (2b)$$

und für das Dioxymonokarbonat $2\,PbO \, . \, PbCO_3$:

$$\log p = -\frac{25036}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}2 \qquad (2c)$$

Brill[1]) berechnete auf Grund der Näherungsformel von Nernst die Dissoziationstemperatur des Bleikarbonats beim Atmosphärendruck zu 611° abs. Wir sehen aber, dass die Formel direkt nicht anwendbar ist, weil die Dissoziation in mehreren Stufen vor sich geht.

10. Einfluss des Wasserdampfs auf die Dissoziation des Bleikarbonats.

Die in vorigen Abschnitten beschriebenen Versuche sind in trocknem Gas ausgeführt worden. Da es aber bekannt war, dass in Abwesenheit von Feuchtigkeit die Dissoziation stark gehemmt wird[2]), so haben wir zur Kontrolle einige Versuche angestellt, in denen die Kohlensäure bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt wurde. Das Manometer war in diesen Versuchen mit Provenceröl gefüllt. Die Dissoziation des normalen Bleikarbonats begann unter diesen Bedingungen beim Erwärmen bei 268° und hörte bei der Abkühlung bei 266° auf.

Die im feuchten Kohlendioxyd gefundene Dissoziationstemperatur des normalen Bleikarbonats (267°) unterscheidet sich nicht von der Dissoziationstemperatur, welche demselben Druck des trocknen Bleikarbonats entspricht. Aber ausserdem war die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung des Wasserdampfes bei dessen andauernder Wirkung auf das Bleikarbonat ins Auge zu fassen, etwa im Sinne einer hydrolytischen Spaltung und Bildung basischer Karbonate, z. B. nach einer folgenden Reaktionsgleichung:

$$2\,PbCO_2 + H_2O = Pb(OH)_2 \, . \, PbCO_3 + CO_2.$$

Es wurden daher einige Dauerversuche angestellt, in denen sich normales Bleikarbonat während einiger Stunden in Berührung mit

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 736 (1906).

[2]) Colson, Compt. rend. **140**, 865 (1905).

feuchtem Kohlendioxyd befand. In keinem Fall liess sich eine Veränderung weder am Manometer noch durch eine Gewichtsdifferenz feststellen. Die Bildung basischer Karbonate oberhalb 250° ist daher unwahrscheinlich.

11. Dissoziation des natürlichen Cerussits.

Zum Vergleich mit dem von uns künstlich nach der S. 30 beschriebenen Methode hergestellten Bleikarbonat, mit welchem alle vorher beschriebenen Versuche ausgeführt waren, haben wir noch das natürliche Produkt herangezogen[1]). Der Cerussit wurde uns zu dieser Untersuchung von der staatlichen sächsischen Bergakademie in Freiberg in reinen Stücken zur Verfügung gestellt. Qualitativ liess sich ausser Blei kein anderes Metall nachweisen. Beim Erwärmen der gewogenen Probe auf 140° liess sich keine Gewichtsabnahme feststellen. Der Gewichtsverlust beim Glühen betrug 15·69 %, während der theoretische Gehalt des Bleikarbonats an CO_2 16·48 % beträgt.

0·3403 g des Cerussits wurden im elektrischen Ofen erwärmt. Die Dissoziation begann bei 284° und hörte beim Abkühlen bei 285° auf.

Der Gewichtsverlust betrug 0·0283 g. Daraus berechnet sich im erhaltenen Oxykarbonat: Molprozent $PbO = 50{\cdot}47$ und das Verhältnis $\frac{PbO}{PbCO_3} = 1{\cdot}019$. Die Zusammensetzung des erhaltenen Zwischenproduktes entspricht demnach der Formel: $PbO \,.\, PbCO_3$. Daraus ersieht man, dass bei der Erwärmung des natürlichen Cerussits die erste Dissoziationsstufe übersprungen wird (was ja auch beim künstlichen Bleikarbonat laut S. 40) manchmal eintritt). Die Dissoziation beginnt erst bei 285°, und als erstes Produkt tritt das Monooxymonokarbonat auf. Dieses dissoziiert dann weiter bei 362° unter Bildung von Dioxymonokarbonat, welches seinerseits bei der normalen Dissoziationstemperatur von 395° in Bleiglätte und Kohlendioxyd zerfällt.

Zum Schluss wurde noch das amorphe Bleikarbonat, welches durch Fällung der neutralen Bleiacetatlösung mit Kohlendioxyd in der Kälte erhalten wird (wie auf S. 31 beschrieben) auf seine Dissoziationstemperatur untersucht. Amorphes Bleikarbonat fängt bei etwas niedrigerer Temperatur an zu dissozieren, als das kristallinische. Als Mittel aus 5 Bestimmungen fanden wir für das amorphe Präparat 265° beim Atmosphärendruck, während für das grob-kristallinische

[1]) K. Friedrich und L. G. Smith fanden nach der „Erhitzungsmethode" die Anfangstemperatur der teilweisen Zersetzung des natürlichen Cerussits bei „etwa" 315°; Metallurgie 9, 409 (1912); Chem. Zentralblatt 83, II, 1407 (1912).

Karbonat im Mittel 274° gefunden war (Tabelle 5, S. 42). Jedoch bildet auch amorphes Bleikarbonat dasselbe Zwischenprodukt der Dissoziation wie das kristallinische, nämlich das Trioxypentakarbonat: $3\,PbO\,.\,5\,PbCO_3$, was durch mehrfache Analysen festgestellt wurde. Dieses, — wie auch die Produkte des weiteren Zerfalls des amorphen Bleikarbonats, weisen normale Dissoziationstemperaturen auf, welche mit den in der Tabelle 5 zusammengestellten Werten gut übereinstimmen.

12. Statische Versuche.

Zur Kontrolle der nach der dynamischen Methode ausgeführten Messungen haben wir versucht die Dissoziationsdrucke des Bleikarbonats statisch zu messen. Wir benutzten dazu denselben Apparat, welchen wir bei der statischen Messung der Dissoziationsdrucke des Cadmiumkarbonats verwendet hatten[1]). Es erwies sich jedoch, dass das Dissoziationsgleichgewicht beim Bleikarbonat sich noch viel langsamer einstellt als beim Cadmiumkarbonat. In der Regel musste mehrere Tage, manchmal sogar mehrere Wochen gewartet werden, ehe der Druck im Manometer während mehrerer Stunden konstant blieb, besonders wenn man unter völligem Ausschluss von Wasserdampf arbeitete.

Tabelle 9.
Dissoziationsdrucke des $PbCO_3$ nach der statischen Methode unter vollständigem Ausschluss des Wasserdampfes.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm	Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm
Versuch 1		Versuch 2	
215	185	181	20
258	354	195	94
265	617	207	102
Versuch 3		Versuch 4	
189	82	184	12
211	218	194	70
220	285	198	96
251	489	210	156
260	593	231	170
		244	220
		250	264
		262	624
		270	804

[1]) M. Centnerszwer und L. Andrusow, Latvijas Universitates raksti **10**, 518 (1924); Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 92 (1924).

Unter solchen Umständen fehlt uns die Sicherheit, dass die allendlich beobachteten Drucke **wirklichen Gleichgewichten** entsprachen. Daher sind die weiter unten mitgeteilten Resultate mit Vorbehalt aufzunehmen.

Der erste Versuch ist ohne Dazwischenschaltung der Kugel mit Phosphorpentoxyd ausgeführt worden. Die Drucke stellen sich in

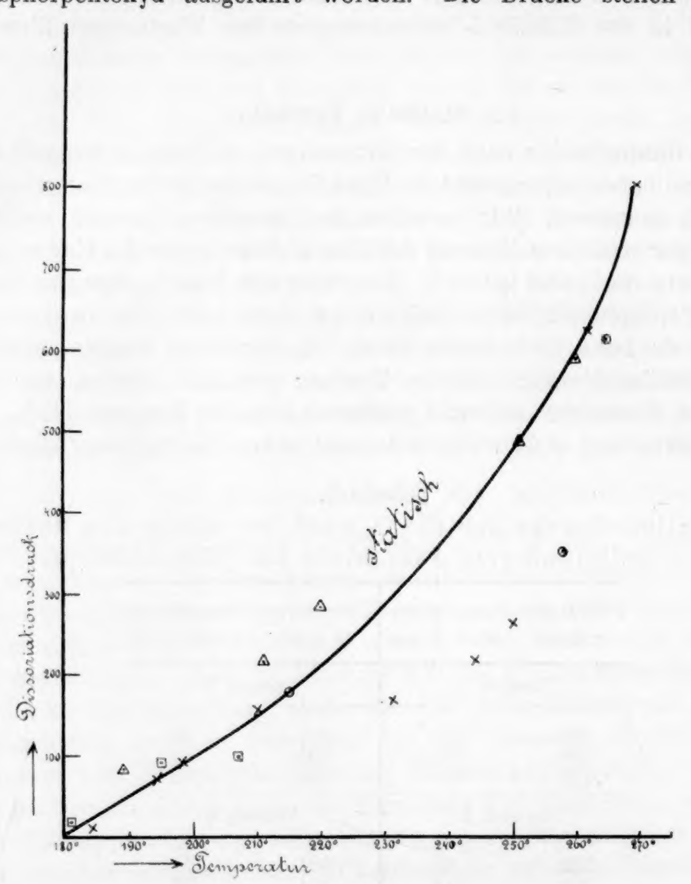


Fig. 6.
Dissoziationsdrucke des $PbCO_3$ statisch gemessen.

solchem Fall rasch ein, jedoch sind die erhaltenen Zahlen zweifellos zu hoch infolge der Gegenwart des Wasserdampfes.

Im Apparat mit einer Phosphorpentoxydkugel sind vier Versuche angestellt worden, deren Resultate jedoch sehr schlecht übereinstimmen, wie aus der Fig. 6 ersichtlich ist (vgl. Tabelle 9).

Die Rückbildung des Bleikarbonats findet bei 200° deutlich statt, jedoch mit ausserordentlich geringer Geschwindigkeit.

Vergleicht man die statisch gemessenen Drucke mit den nach der dynamischen Methode gewonnenen Werten, so sieht man, dass die ersten fast durchweg höher sind (vgl. Tabelle 10). Der Grund dieser Abweichung mag darin zu suchen sein, dass beim andauern-

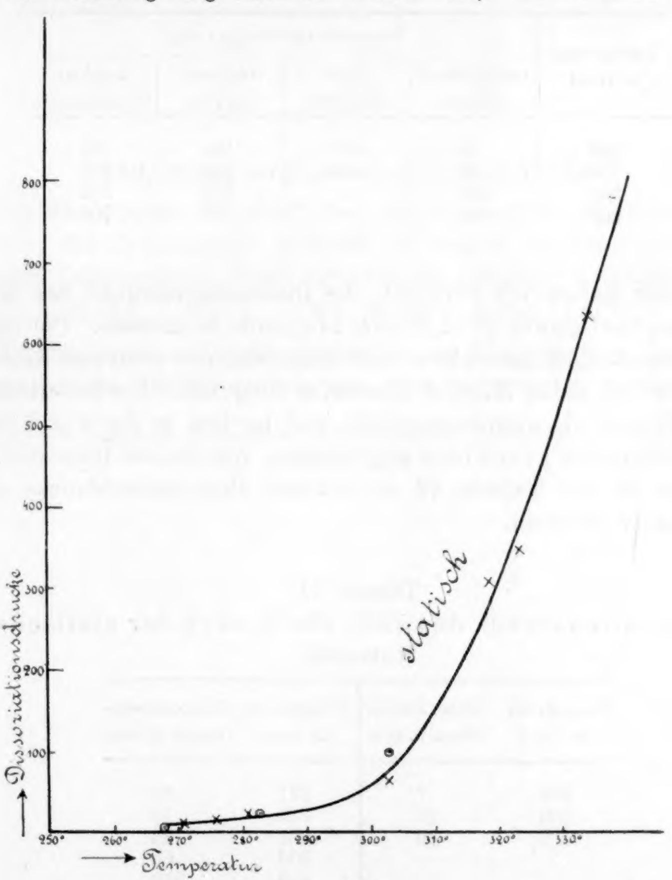


Fig. 7.
Dissoziationsdrucke des $PbO \,.\, PbCO_3$.

dem Erhitzen das erste Zwischenprodukt $3\,PbO \,.\, 5\,PbCO_3$ weiter zerfällt und die statischen Drucke vielleicht dem Gleichgewicht

$$2\,PbCO_3 \rightleftarrows PbO \,.\, PbCO_3 + CO_2$$

entsprechen (vgl. S. 40). Die von Colson gemessenen Dissoziations-

drucke sind aber noch niedriger als die von uns nach der dynamischen Methode erhaltenen.

Tabelle 10.
Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Dissoziationsdrucke des Bleikarbonats.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm			
	nach Colson (statisch)	feucht (statisch)	trocken (statisch)	trocken [dynamisch[1])]
216	44	330	184	78.7
230	90	560	286	192
255	290	—	534	376
268	424	—	740	765

Weiter haben wir versucht, die Dissoziationsdrucke des Monooxymonokarbonats $PbO.PbCO_3$ statisch zu messen. Die Gleichgewichtseinstellung dauert hier noch länger als beim neutralen Karbonat. Jeder Versuch nahm 3 bis 4 Monate in Anspruch. Die Resultate sind in der Tabelle 11 zusammengestellt und in dem in der Fig. 7 dargestellten Diagramm graphisch eingetragen. Aus diesem Diagramm sind dann die in der Tabelle 12 enthaltenen Dissoziationsdrucke durch Interpolation ermittelt.

Tabelle 11.
Dissoziationsdruck des $PbO.PbCO_3$ nach der statischen Methode.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm	Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm
268	7	271	11
283	26	276	15
303	99	281	23
		303	65
		319	310
		324	350
		335	635

Ein Vergleich der statischen und dynamischen Werte (aus der Tabelle 7) ist in der Tabelle 12 enthalten.

[1]) Vgl. Tabelle 6.

Tabelle 12.
Vergleich der nach der dynamischen und statischen Methode erhaltenen Dissoziationsdrucke des $PbO\,.\,PbCO_3$.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in mm	
	statisch	dynamisch
299	52	78
311·5	172	211
327	448	369
341	788	760

13. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Dissoziation des künstlichen und des natürlichen Bleikarbonats ist nach der dynamischen Methode untersucht worden. Eine systematische Untersuchung ergab die Existenz folgender Oxykarbonate:

$$3\,PbO\,.\,5\,PbCO_2;\quad PbO\,.\,PbCO_3;\quad 2\,PbO\,.\,PbCO_3.$$

Die Dissoziationsdrucke des normalen Bleikarbonats und seiner Zerfallprodukte sind dynamisch und statisch gemessen worden.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettland.
7. November 1924.

Über Mischelektroden zweiter Art.

Von

Philipp Groß und Otto Halpern.

(Eingegangen am 3. 8. 24.)

Im folgenden behandeln wir das Potential an der Grenzfläche zweier Phasen, die aus verdünnten festen oder flüssigen Lösungen von Salzen bestehen. Hierbei soll das Lösungsmittel der einen Phase gelöste Substanz in der zweiten sein. Als (später berechnetes) Beispiel sei angeführt: 1. Phase, ein Glas bestimmter Zusammensetzung, in dem sich Wasser gelöst hat. 2. Phase, an Glas gesättigte wässerige Lösung. Wird einer der beiden Phasen ein Elektrolyt zugesetzt, so ändern sich hierdurch die Konzentrationen in beiden Phasen und damit auch das Grenzflächenpotential.

Dieses berechnet sich nach einer zuerst von Nernst[1]) (für Mischkristalle) gegebenen Formel

$$\varepsilon z_i \Delta = \mu_i - \mu'_i. \tag{1}$$

(Δ = Potential, ε = Äquivalenzladung, z_i = Wertigkeit, μ_i = molares thermodynamisches Potential des i-ten Iones in der ungestrichenen Phase.)

Das Potential muss natürlich von der Wahl des Iones unabhängig sein, wie sich folgendermassen leicht beweisen lässt: Es sei

$$\varepsilon z_i \Delta_i = \mu_i - \mu'_i, \tag{2a}$$

$$\varepsilon z_k \Delta_k = \mu_k - \mu'_k, \tag{2b}$$

wobei sich die Indizes i und k auf ein beliebiges herausgegriffenes i-tes Kation und k-tes Anion beziehen, die mit den Atomzahlen ν_i bzw. ν_k das l-te Molekül bilden mögen. Für dieses gilt bei Verteilungsgleichgewicht

$$\mu_l = \mu'_l, \tag{3}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 137 (1892).

ferner wegen der Elektroneutralität des Moleküls

$$\nu_i z_i + \nu_k z_k = 0 \tag{4}$$

und wegen des Dissoziationsgleichgewichtes

$$\nu_i \mu_i + \nu_k \mu_k = \mu_l. \tag{5}$$

Durch Multiplikation von (2a) mit ν_i bzw. (2b) mit ν_k und Kombination mit (5) erhält man

$$\nu_i z_i \Delta_i + \nu_k z_k \Delta_k = 0, \tag{6}$$

was mit (4) nur unter

$$\Delta_i = \Delta_k \tag{7}$$

verträglich ist. Durch Weiterführung des Prozesses über alle Ionen folgt die Gültigkeit von (7) für jede Indexkombination $i - k$.

Über die Messung derartiger Ketten sei eine prinzipielle Bemerkung gemacht, die der Einfachheit halber an einer Kette ungemischter Elektroden dargelegt werden soll: Die Kette folgenden Schemas[1]), Metall | Salz des Metalles | gesättigte Salzlösung | Metall, hat wegen des bestehenden Gleichgewichtes die elektromotorische Kraft Null. Daran ändert sich auch durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Kation nichts, eine Messung des Grenzflächenpotentials ist also bei Gleichgewicht nicht möglich[2]). Die Kette muss also so gebaut oder von vornherein so beschaffen sein, dass mindestens an einer Stelle die Gleichgewichtseinstellung verzögert, d. h. praktisch aufgehalten ist. Das steht in Analogie zu den Erscheinungen an Ketten mit Elektroden erster Art (in Salzlösung tauchende Metallelektroden)[3]).

Eine Störung des Gleichgewichtes bei Elektroden zweiter Art kann nun erfolgen:

1. Es wird unter Weglassung der in die Salzlösung tauchenden Metallelektrode ein konstantes Halbelement unter möglichster Ausschaltung des Diffusionspotentials eingesetzt.

2. In einer Lösungsphase geht die Diffusion von einer Grenzfläche zur anderen so langsam vor sich, dass das Gleichgewicht während der Messung nicht erreicht wird; das hinzukommende Diffusionspotential muss anderweitig bekannt sein. [In allen praktischen Fällen wird es konstant, d. h. bei der Messung von Potentialdifferenzen gleich Null gesetzt[4]).]

---

[1]) F. Haber, Ann. d. Physik **26**, 927 (1908).

[2]) R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 529 (1896).

[3]) K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik **56**, 133 (1918).

[4]) Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909).

Die bisher gegebenen Formeln gelten für beliebige Lösungen; wir rechnen im folgenden mit der klassischen Theorie der verdünnten Lösungen ohne Einführung eines Aktivitätskoeffizienten. Der hierdurch bedingte Fehler ist, teils gegenüber der erstrebten Messgenauigkeit, teils gegenüber den grossen Beobachtungsschwankungen zu vernachlässigen.

Wir berechnen nun die Potentialänderung zwischen einem, andere Elektrolyte und Wasser auflösenden Salz MeS^1 und dessen gesättigter wässeriger Lösung, wenn wir dieser andere Elektrolyte zusetzen. Die Konzentration der zugesetzten Ionen in der wässerigen Phase sei bekannt.

Das Symbol des Systems sei

H_2O	MeS^1	HS^1	$MeOH$	HS^2	MeS^2	$H^{\cdot}$	OH'	$S^{1'}$	$S^{2'}$	$Me^{\cdot}$
c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}
c_1'	c_2'	c_3'	c_4'	c_5'	c_6'	c_7'	c_8'	c_9'	c_{10}'	c_{11}'

wobei sich die Striche auf die feste Phase und der obere Index 2 auf zugesetzte Ionen bezieht. Dann gilt in der flüssigen Phase das System der Dissoziationsgleichungen (8), in der festen Phase das analoge System (9) und zwischen beiden für die neutralen Moleküle der Nernstsche Verteilungssatz, System (10).

$$\frac{c_7 c_8}{c_1} = K_1 \quad (8_1) \qquad \frac{c_7' c_8'}{c_1'} = L_1 \quad (9_1) \qquad c_1 = M_1 c_1' \quad (10_1)$$

$$\frac{c_{11} c_9}{c_2} = K_2 \quad (8_2) \qquad \frac{c_{11}' c_9'}{c_2'} = L_2 \quad (9_2) \qquad c_2 = M_2 c_2' \quad (10_2)$$

$$\frac{c_7 c_9}{c_3} = K_3 \quad (8_3) \qquad \frac{c_7' c_9'}{c_3'} = L_3 \quad (9_3) \qquad c_3 = M_3 c_3' \quad (10_3)$$

$$\frac{c_8 c_{11}}{c_4} = K_4 \quad (8_4) \qquad \frac{c_8' c_{11}'}{c_4'} = L_4 \quad (9_4) \qquad c_4 = M_4 c_4' \quad (10_4)$$

$$\frac{c_7 c_{10}}{c_5} = K_5 \quad (8_5) \qquad \frac{c_7' c_{10}'}{c_5'} = L_5 \quad (9_5) \qquad c_5 = M_5 c_5' \quad (10_5)$$

$$\frac{c_{10} c_{11}}{c_6} = K_6 \quad (8_6) \qquad \frac{c_{10}' c_{11}'}{c_6'} = L_6 \quad (9_6) \qquad c_6 = M_6 c_6' \quad (10_6)$$

In jeder Phase herrscht Elektroneutralität

$$c_7 + c_{11} = c_8 + c_9 + c_{10}, \qquad (11a)$$

$$c_7' + c_{11}' = c_8' + c_9' + c_{10}'. \qquad (11b)$$

Die Konzentration des zugesetzten Säureions sei bekannt

$$c_{10} = a. \qquad (12)$$

Die Löslichkeitserniedrigung der Lösungsmittel, hervorgerufen durch Elektrolytzusatz, sei vernachlässigt[1]). Dann gelten

$$c_1 = 1, \tag{13}$$

$$c'_2 = A. \tag{14}$$

Das Potential wird bis auf eine, bei der Differenzbildung wegfallende Konstante, bestimmt durch

$$\varDelta = \frac{RT}{\varepsilon} \log \frac{c'_{11}}{c_{11}}, \tag{15}$$

Durch sukzessive Verwendung der Gleichungen (11b), (9_1), (10_1), (13), (9_6), (10_6), (8_6), (12), (9_2), (14) und (10_4) erhalten wir:

$$(c'_{11})^2 = \frac{\dfrac{L_4 c_4}{M_4} + L_2 A + \dfrac{L_6 c_{11} a}{M_6 K_6}}{1 + \dfrac{M_4 L_1}{M_1 L_4 c_4}}. \tag{16}$$

Durch (8_4) wird an Stelle von c_4, c_8 eingeführt

$$\left(\frac{c'_{11}}{c_{11}}\right)^2 = \frac{\dfrac{L_4}{M_4 K_4} c_8^2 + L_2 A \dfrac{c_8}{c_{11}} + \dfrac{L_6 c_8}{M_6 K_6} a}{c_8 c_{11} + \dfrac{K_4 L_1 M_4}{M_1 L_4}}. \tag{17}$$

Diese Formeln sollen nun verwendet werden, um eine Reihe von Beobachtungen an Gläsern, angestellt einerseits von Haber und Klemensiewicz[2]), andererseits von Horovitz[3]) und von Schiller[4]) zu deuten. Haber hat die Potentialänderung, die an einer leicht angreifbaren Glaselektrode bei vorgelegter Säure (Lauge) durch Zutropfen von Lauge (Säure) bis zu einer Konzentration symmetrisch zum Neutralisationspunkt entsteht, beobachtet und hierbei eine reine Wasserstoffionenkette gefunden, unabhängig vom Kation der verwendeten Lauge. Haber gibt eine thermodynamische Theorie seiner Beobachtungen, in der er die Löslichkeit („Quellschicht") des Wassers im Glase berücksichtigt, die des Glases im Wasser vernachlässigt. Durch die Theorie werden die Beobachtungen in einem Konzentrationsbereich der Wasserstoffionen von 12 Zehnerpotenzen (0·7 Volt) gut dargestellt. Einen

---

[1]) Wir nehmen für den zugesetzten Elektrolyten praktisch vollkommene Dissoziation an.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. Physik **15**, 369 (1923).

[4]) Ann. d. Physik **74**, 105 (1924).

spezifischen Einfluss des zugesetzten Elektrolyten und der Beschaffenheit des Glases hat Haber zwar nicht beobachtet, wohl aber für möglich erklärt[1]).

Dieser Einfluss scheint nun nach den Beobachtungen von Horovitz und Schiller an schwer angreifbaren Gläsern eine wesentliche Rolle zu spielen. Die genannten Autoren haben bei analogen Versuchen nur eine sehr kleine, von der Art der verwendeten Lauge abhängige Potentialänderung gefunden (wenige Hundertstel statt 0·7 Volt). Dagegen hat Schiller ohne Zusatz von Metallionen in die Lösung eine Wasserstoffionenkonzentrationskette beobachten können, und vor allem haben beide Autoren in neutraler Lösung je nach der Beschaffenheit des Glases durch Zusatz von Alkali-(Zink-)Salzen Alkali-(Zink-)Ionen-Konzentrationsketten gefunden. In schwachsaurer Lösung sind diese mehr oder weniger gestört. Auf den von Horovitz gegebenen Deutungsversuch soll nicht näher eingegangen werden, da er uns in sich widersprechend[2]), einer thermodynamischen Behandlung kaum zugänglich und nach dem weiter unten Gesagten überflüssig erscheint.

Es soll nun gezeigt werden, dass die hier gegebenen Formeln beide Beobachtungsreihen sowie auch etwaige Zwischenstufen beherrschen. Zu diesem Behufe identifizieren wir das Glas schematisch mit dem Elektrolyten MeS^1. Wie sich aus dem folgenden ergibt, unterscheiden sich die hier gegebenen Formeln von denen Habers nur dadurch, dass wir die Löslichkeit des Glases in Wasser von vornherein berücksichtigt haben. Wird diese in speziellen Fällen vernachlässigt, so erhält man, wie es thermodynamisch notwendig ist, die Haberschen Formeln.

Wir charakterisieren die Gläser durch Annahmen über die Konstanten L und M und erhalten so zwei Grenztypen, welche die von Haber bzw. Horovitz und Schiller beobachteten Potentialänderungen aufweisen. Zwischen beiden liegen Übergangsstufen, die Abweichungen von den Grenztypen zeigen.

A. Haber-Potentiale.

Bezeichnen wir die Konzentration der vorgelegten Lauge (Säure) mit b, so soll für diese Gläser gelten:

---

[1]) Loc. cit., S. 424.

[2]) Das Glas wird als metallische Mischelektrode konstanten Lösungsdruckes aufgefasst; potentialbestimmend sind die aus der Lösung adsorbierten Ionen. Ausser ihrer theoretischen Unzulänglichkeit sind die Annahmen ungeeignet, einen Teil der Beobachtungen (alkalischer Teil der Haber-Kette) wiederzugeben.

$$\frac{K_4 L_1 M_4}{L_4 M_1} \gg b^2, \tag{18}$$

$$K_6 M_6 L_2 A \gg 2 L_6 b^2, \tag{19}$$

$$\frac{L_4 K_1}{K_4 M_4} \gg L_2 A. \tag{20}$$

Diese Relationen lassen sich durch Verwendung von (8), (9), (10) in eine anschaulichere Gestalt bringen. Sie lauten dann:

$$c_7' \gg c_{11}', \tag{18a}$$

$$c_9' \gg c_{10}', \tag{19a}$$

$$c_8' \gg c_9'. \tag{20a}$$

Ihre physikalische Bedeutung ist etwa die folgende: In der für das Gleichgewicht in Betracht kommenden Grenzschicht zwischen Glas und Wasser sei die zugesetzte Säure praktisch undissoziiert, ihr Ionengehalt rühre praktisch ausschliesslich vom Wasser her. Dies deckt sich mit Habers Annahme. $\frac{c_{11}'}{c_{11}}$ wird dann nach (17) gleich

$$\frac{c_{11}'}{c_{11}} = \frac{L_4}{K_4 M_4} \sqrt{\frac{M_1}{L_1}}\, c_8. \tag{21}$$

Das Potential also bis auf eine additive Konstante

$$\Delta \sim \log c_8 \tag{22}$$

in Übereinstimmung mit Haber.

B. Potentiale nach Horovitz und Schiller.

Das Glas sei jetzt wieder durch (19) und die beiden folgenden Forderungen charakterisiert:

$$\frac{K_4 L_1 M_4}{L_4 M_1} \ll K_1, \tag{23}$$

$$\frac{L_4 b^2}{K_4 M_4} \ll L_2 A \tag{24}$$

bzw. (19a) und

$$c_7' \ll c_{11}', \tag{23a}$$

$$c_8' \ll c_9' \tag{24a}$$

in Worten: Die zugesetzte Säure ist im Glas undissoziiert (wie bei Haber), der Ionengehalt in der massgebenden Glasschicht sei bestimmt durch $Me^{\cdot}$ und $S^{1\prime}$. Gleichung (17) liefert dann für

$$\frac{c_{11}'}{c_{11}} = \sqrt{L_2 A}\, \frac{1}{c_{11}}, \tag{25}$$

d. h.

$$\Delta \sim \log c_{11}, \tag{26}$$

das Potential ist also unabhäng von der Wasserstoff-(Hydroxyl-)Ionenkonzentration. Die gegebene Formel liefert sofort die Alkalikonzentrationskette sowie das Fehlen der Potentialänderung bei Laugeneutralisation. Gleichung (23) ist jedoch wegen der Kleinheit von K_1 schwer zu erfüllen. Sie ist auch in dieser Schärfe nur erforderlich in saurer Lösung bei Abwesenheit von Metallionen. In einer anderen Lösung tritt an ihre Stelle

$$\frac{K_4 L_1 M_4}{L_4 M_1} \ll b \sqrt{K_1}. \tag{23c}$$

Dies zeigt sich experimentell darin, dass Schiller in saurer Lösung bei Abwesenheit von Metallionen die Habersche Wasserstoffionenkonzentrationskette erhält, sowie darin, dass in saurer Lösung (26) für Alkalikonzentrationsketten ihre exakte Gültigkeit verliert. In diesen Fällen treten die von den Formeln ohne weiteres zugelassenen Zwischenstufen auf. Genügend genaue Experimente würden es gestatten, die für diese Zwischenstufen charakteristischen Konstanten in den gegebenen Formeln festzulegen.

Wien, I. chemisches Laboratorium und Institut für theoretische Physik der Universität.

Über die fundamentalen Atomgewichte.

Von

E. Moles.

(Eingegangen am 17. 12. 24.)

Die Frage nach den wahrscheinlichsten Werten der fundamentalen Atomgewichte, d. h. von solchen Atomgewichten, die neben Sauerstoff als sekundäre Basis bei der Berechnung der Mehrzahl der übrigen Atomgewichte dienen, ist in der letzteren Zeit vielfach und sehr eingehend diskutiert worden.

Wie bekannt, hat Guye[1]) den Standpunkt vertreten, man solle bei den Halogenen sowie bei den *N*, *C*, *S* den physiko-chemischen und chemisch-modernen Werten der Atomgewichte gegenüber den rein chemischen den Vorzug geben, weil die ersteren direkte Beziehungen zu Sauerstoff haben, in den letzteren dagegen fast immer die Beziehung indirekt über das Silber abgeleitet wird. Dabei hatte sich ergeben, dass im Falle von *N*, *C*, *S* die Übereinstimmung zwischen rein chemischen und physiko-chemischen Werten sehr befriedigend war; bei den Halogenen dagegen waren sämtliche physiko-chemischen und modern-chemischen höher als die rein chemischen Werte und zwar war der Unterschied ungefähr von derselben Grössenordnung. Guye schloss daraus, dass der angenommene Silberwert fehlerhaft sei, und erklärte die Differenzen durch die Anwesenheit von Verunreinigungen im Metall (gelöste und adsorbierte Gase). Diese Meinung ist neulich seitens Baxter[2]), Hönigschmid und Zintl[3]) (*AgBr*-Synthese, $NaNO_3 : NaCl : AgCl$-Verhältnisse) als unrichtig erklärt und widerlegt worden.

---

[1]) Journ. Chim. Phys. **11**, 275 (1913); **14**, 214 (1916); **15**, 362, 548 (1917).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 577 (1922).

[3]) Ann. d. Chemie **433**, 201 (1923); E. Zintl und A. Meuwsen, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **136**, 223 (1924).

Die erhaltenen Resultate sprechen dafür, dass das verwendete Silber sehr rein gewesen sei und die rein chemischen Atomgewichtswerte die richtigen seien. Dagegen sehen diese Forscher als Erklärung der vorhandenen Unstimmigkeiten die Unsicherheit in den $1 + \lambda$-Werten (Abweichung vom Avogadroschen Gesetz) an[1].

Diese wichtige Frage lässt sich heute meiner Meinung nach viel weiter klar legen. Ich möchte aber zunächst bemerken, dass die rein chemischen Werte keine Entscheidung gestatten; sie sind immer noch von den physiko-chemischen abhängig. Es war daher eine gründliche Revision der physiko-chemischen Werte notwendig. Nachdem ich die Werte für Sauerstoff und Stickstoff einer gründlichen Kritik unterzogen habe[2]) und nachdem die Abweichung von dem Avogadroschen Gesetz für manche Gase neulich sehr genau bestimmt worden ist (besonders von Guye und Batuecas, Schlatter und Maverick) erscheint diese Revision als sehr angemessen.

Ich habe daher die Dichte von Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff von denselbem Gesichtspunkte aus neu berechnet wie in dem Falle von O_2 und N_2[3]).

Wasserstoff.

Über die Dichte dieses Gases liegen in chronologischer Reihenfolge folgende Messungen vor:

Regnault	1845
Lord Rayleigh . . .	1884 und 1892
Morley.	1895
Thomsen.	1896
Leduc	1898
Taylor	1917

Leider sind wenige von diesen Messungen verwendbar. Die Resultate von Regnault sind weggelassen aus gleichen Gründen wie beim Sauerstoff (siehe loc. cit.). Die Messungen von Lord Rayleigh haben wir nicht neu berechnen können, weil in den Originalabhandlungen die nötigen Angaben über Kolbeninhalt, Druck, Temperatur usw.

1) Dass die Unsicherheit in den $1 + \lambda$-Werten den schwächsten Teil in der Bestimmung der Atomgewichte auf physiko-chemischem Wege bilden, hat auch Guye erkannt. Er hatte auch in letzter Zeit eine experimentelle Revision der $1 + \lambda$-Werte in grossen Zügen in seinem Laboratorium veranstaltet. Siehe z. B. Guye und Batuecas, Journ. Chim. Phys. **20**, 308 (1923).

2) E. Moles, Journ. Chim. Phys. **19**, 100, 283 (1921); **21**, 1 (1924).

3) Loc. cit.

fehlen. Ausgehend von dem Gewichtsverhältnis $O_2 : H_2$ für denselben Kolben unter gleichen Bedingungen und mit dem Wert den wir für den O_2 berechnet haben, ergibt sich im Mittel

$$L_H = 0{\cdot}08994$$

ein entschieden zu hoher Wert.

Die Messungen von Morley[1]) haben lange Zeit als die zuverlässigsten gegolten. Wie bekannt, hat Morley fünf verschiedene Messungsreihen ausgeführt. Bei den zwei ersten wurde das Gas in grossen Glasballons von 9 bis 20 Liter Inhalt gewogen. Da die Resultate viel höher als in den drei letzten Reihen ausfielen, erklärte Morley diesen Unterschied durch Anwesenheit von Quecksilberdampf in den Dichtekolben. Die drei letzten Reihen wurden nach der volumetrischen Methode ausgeführt. Das Gas, elektrolytisch aus verdünnter H_2SO_4 dargestellt, wurde über Palladium oder direkt durch Gewichtsverlust des Voltameters gewogen.

Wir haben die Resultate neu berechnet (Tabelle 1) unter Zugrundelegung von gleichen Korrekturen wie beim O_2 und zwar: für die normale Schwerkraft, für die Kompressibilität und für die Länge der Barometerskala.

Tabelle 1.

3. Reihe	4. Reihe	5. Reihe
0·089870	0·089965	0·089859
0·089886	0·089872	0·089881
0·089882	0·089864	0·089868
0·089858	0·089912	0·089837
0·089905	0·089774	0·089871
0·089853	0·089842	0·089860
0·089905		0·089881
0·089868		0·089828
		0·089875
		0·089849
		0·089865
Mittel: 0·089878 (8)	Mittel: 0·089871 (6)	Mittel: 0·089861 (11)

Allgemeines Mittel (25) 0·089869 ± 0·000004.

$\Delta = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 2{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$.

Die Messungen von Thomsen[2]) dürfen nicht unter die Präzisionsmessungen rechnen (wie beim O_2). Mit den nötigen Korrekturen kann man aber als Mittelwert für die Dichte

$$L_H = 0{\cdot}089925$$

berechnen.

[1]) Smiths. Contr. to Knowledge 980 (1895).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 14 (1896); **12**, 4 (1896).

Leduc[1]) gibt seine Mittelwerte, auf die Luftdichte bezogen, an. Umgerechnet ergibt sich für die normale Dichte

$$0{\cdot}089824$$

ein sehr niedriger Wert.

Endlich haben wir die modernen und sehr sorgfältigen Messungen von Taylor, der mit einer Mikrowage arbeitet. Diese Arbeit ist schon sehr ausführlich in meinem Bericht[2]) (1917), sowie von Guye[3]) und von Bodenstein[4]) behandelt worden. Wir haben die Dichte des Wasserstoffs auf Sauerstoff direkt bezogen unter Verwendung der genaueren Formel von Guye und unter Zugrundelegung der modernsten und genausten Werte der Kompressibilität [von Guye und Batuecas bestimmt[5])]. Taylor hat zehn verschiedene Messungen in zwei Reihen ausgeführt. Mit

$$p = 162{\cdot}982$$
$$p' = 10{\cdot}1878$$
$$l_1 = 1{\cdot}42892$$
$$\alpha = 0{\cdot}0000113$$
$$\alpha_1 = 0{\cdot}0000086$$

und

$$l = \frac{l_1 p'}{p}[1 - \alpha'(p_1 - p') + \alpha(p_1 - p)]$$

ergibt sich im Mittel

$$L_H = 0{\cdot}089871 \pm 0{\cdot}000005$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Mittelwert von Morley. Der Unterschied beträgt nur

$$1 : 45000.$$

Die Genauigkeit der Messungen von Taylor lässt sich besser aus den einzelnen Versuchen erkennen (Tabelle 2).

Für die Berechnung des Atomgewichtes des Wasserstoffs kommen nur die Werte von Morley und von Taylor in Betracht. Unter Verwendung der modernsten Werte für $1 + \lambda$ (Guye und Batuecas)

$$1 + \lambda(H) = 0{\cdot}99935$$

und

$$1 + \lambda(O) = 1{\cdot}00085$$

ergibt sich

$$H = 1{\cdot}00779 \text{ (Morley)}$$
$$H = 1{\cdot}00781 \text{ (Taylor)}$$

Mittel: 1·00780

---

[1]) Recherches sur les Gaz. **27** (1898).

[2]) E. Moles, Journ. Chim. Phys. **16**, 350 (1918).

[3]) Journ. Chim. Phys. **16**, 46 (1918).

[4]) II. Ber. d. d. Atomgew.-Komm. B. 1922.

[5]) Loc. cit.

Tabelle 2.

p	L_H
162·02	0·089850
162·00	0·089861
161·95	0·089889
161·97	0·089878
162·05	0·089834
162·01	0·089856
161·96	0·089884
161·95	0·089889
161·92	0·089906
161·99	0·089870
	Mittel: 0·089871

$\Delta = 4{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 2{\cdot}06 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}65 \cdot 10^{-4}$.

Als physiko-chemische Werte des H-Atomgewichts haben wir noch die Messungen des Volumverhältnisses $H_2 : O$. In dieser Beziehung liegen Resultate von

Morley 1895
Leduc 1898
Scott 1893
Burt und Edgar . 1916

vor. Die zwei ersten haben die Bestimmung des Volumverhältnisses auf indirektem Wege, Scott und Burt und Edgar dagegen eine direkte Bestimmung ausgeführt.

Morley[1]) und Leduc[2]) haben die Dichte des Mischgases vom Voltameter bestimmt und mit der Dichte von Sauerstoff und Wasserstoff verglichen nach der Formel

$$x = \frac{O + 2H - 3M}{M - H}.$$

Das Resultat ist beinahe identisch für beide, nämlich

$$x = 2{\cdot}0047 \text{ und } 2{\cdot}0043.$$

Da aber die Mischung von H und O unter einer kleinen Volumausdehnung erfolgt, so ist im obigen Wert eine Korrektur von 1 : 4000[3]) einzuführen, wonach

$$x = 2{\cdot}0038 \text{ und } 2{\cdot}0034$$

wird.

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Berthelot und Sacerdote, Compt. rend. **128**, 820 (1899); Leduc, Travaux et Memoires du Bureau int. des troids et mesures **16**, 23 (1917).

Morley führt eine weitere Korrektur ein, nämlich für den kleinen Überschuss an Wasserstoff in dem Mischgas seines Voltameters; dieser Überschuss von 0·00088 ist vom obigen Wert abzuziehen, so dass endlich

$$x = 2{\cdot}00292$$

resultiert. Dieser Wert weicht von dem von Morley angegebenen ziemlich stark ab. Zunächst haben wir die neuberechneten Werte für die Dichte von H und O verwendet. Dann ist die Korrektur für die Volumausdehnung ziemlich übereinstimmend von Leduc und von Berthelot und Sacerdote zu 1:4000 bestimmt. Morley hat dagegen auf rechnerischem Wege den Wert 1:2500 abgeleitet.

Die ausgedehnten Versuche von Scott[1]) sind sehr ausser acht gelassen worden. Scott stellte sich die Aufgabe mit den einfachsten Vorrichtungen aber mit reinsten Gasen die Volumsynthese des Wassers auszuführen. Er stellte beide Gase nach vier verschiedenen Methoden dar. Es zeigte sich aber, dass nur die Versuche mit O_2 aus Ag_2O und mit H_2 aus $Pd - H$ und $Na + H_2O$ gut gelungen sind. Scott hat eine grosse Anzahl von Messungen ausgeführt, nur die der zweiten Gruppe kommen aber in Betracht, da in allen übrigen das Verhältnis kleiner als 2 ist.

Ich habe die Versuche von Scott eingehend kritisiert und eine Anzahl Fehler herausgefunden (unrichtige Werte der Ausdehnungskoeffizienten von H und O, Rechnungsfehler, falsche Mittelwerte usw.). Mit den richtigen Konstanten für beide Gase und nach Korrektur des Versuches XXXIII der Reihe II E (die als Beispiel angeführt wird) ergeben sich folgende Mittelwerte (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Versuchsreihe	Anzahl der Versuche	Volumverhältnisse	Atomgewicht
II A	19	2·0022	1·00752
II B	7	2·0038	1·00833
II C	7	2·0024	1·00762
II D	5	2·00300	1·00792
II E	12	2·00253	1·00769
		Mittel: 2·00279 bei etwa 18°	1·00782

Dieser Wert auf 0° bezogen wird = 2·00302.

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **184 A** (1893).

Scott gibt als Mittelwert irrigerweise 2·002466 an. Mit den Zahlen in der Originalabhandlung[1]) erhält man 2·00266. Wir betrachten als zuverlässiger den von uns berechneten Wert.

Die schönen Messungen von Burt und Edgar sind schon eingehend von mir[2]), von Guye[3]), sowie von Bodenstein[4]) behandelt worden. Wir wollen hier nur die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach Einführung von zwei kleinen Korrekturen, sowie die Anzahl Messungen jeder Reihe und die entsprechenden Werte des H-Atomgewichts wiedergeben (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Versuchsreihe	Anzahl der Versuche	Volumverhältnisse	Atomgewicht
I	14	2·00289	1·00776
II	12	2·00287	1·00775
III	10	2·00287	1·00775
IV	10	2·00289	1·00776
V	13	2·00287	1·00775
VI	4	2·00287	1·00775
		Mittel: 2·00288	1·00775

Als Mittelwert der sehr sorgfältigen Messungen (63) haben Burt und Edgar für das Volumverhältnis die Zahl

$$V = 2{\cdot}00288$$

angegeben, die wir ohne weiteres annehmen werden.

Wir können noch das Volumverhältnis aus den Werten für die Abweichung vom Avogadroschen Gesetz ermitteln. So leitet sich der Wert

$$2 \cdot \frac{1{\cdot}00065}{0{\cdot}99915} = 2{\cdot}00300$$

ab[5]). Unter Weglassung der Werte von Leduc, bei welchen die Korrektur für den H-Überschuss nicht gemacht worden ist, haben wir die entsprechenden Werte des Atomgewichts des Wasserstoffs nach der Formel

$$H = 8 \cdot \frac{0{\cdot}08987}{1{\cdot}42892} V,$$

[1]) Loc. cit., S. 566.

[2]) Journ. Chim. Phys. **15**, 433 (1917).

[3]) Journ. Chim. Phys. **15**, 208 (1917).

[4]) II. Ber. d. d. Atomgew.-Komm.

[5]) Guye [Journ. Chim. Phys. **15**, 208 (1917)] leitete einen sehr ähnlichen Wert ab.

wobei V das entsprechende Volumverhältnis bedeutet, berechnet. Man erhält folgende Werte:

$H = 1{\cdot}00777$	(Morley)	Mittlerer Fehler:	$\pm$ 0·0000
$H = 1{\cdot}00782$	(Scott)	„ „	$\pm$ 0·00015
$H = 1{\cdot}00775$	(Burt u. Edgar)	„ „	$\pm$ 0·000003
$H = 1{\cdot}00780$	(Moles)		

Mittel: 1·00779 $\pm$ 0·000015

Wir können noch eine Reihe von Werten des H-Atomgewichts aus den Gewichtssynthesen des Wassers (moderne chemische Methode) ableiten. Von den zahlreichen Wassersynthesen kommen für uns nur die von W. A. Noyes und die von Morley in Betracht.

Die Synthesen, die Leduc[1]) ausgeführt hat, sind nicht genau genug und ausserdem ist bei der Vakuumkorrektur für das Gewicht des gebildeten Wassers ein falscher Faktor $+\frac{1{\cdot}20}{1000}$, anstatt des üblichen Faktors $\frac{1{\cdot}06}{1000}$ verwendet[2]). Da das Gewicht des H durch Differenz abgeleitet wird, so bewirkt die Differenz bei dem verwendeten Faktor einen Fehler von 1‰ im dem H-Gewicht.

Die Wassersynthesen von Cook und Richards sind mit einer Anzahl Fehler behaftet (falscher Korrektionsfaktor, Wägung des H bis $\frac{1}{4000}$ usw.) und führen auch zu einem viel zu hohen Wert des Atomgewichts.

Bei den Synthesen von Morley[3]) wurde O in grossen Glasballons und H in Palladium gewogen. Das gebildete Wasser wurde auch gewogen. Morley führte besondere Korrekturen für nicht verbranntes Gas, sowie für residuelle fremde Gase ein. Wir haben mit den korrigierten Morleyschen Zahlen die Verhältnisse $H:O$ und $H:H_2O$ berechnet und die entsprechenden H-Atomgewichte abgeleitet (Tabelle 5).

Die Mittelwerte sind unter Weglassung der mit einem * bezeichneten Werte, die entschieden zu niedrig sind, berechnet worden. Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von Kaliumchlorat, Wasserstoff durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Wie die Ergebnisse der Wassersynthese nach Volum durch Scott sind auch die vorzüglichen Versuche von W. A. Noyes[4]) nicht genug

[1]) Loc. cit.
[2]) Siehe Recherches sur les Gaz. 47 (1898).
[3]) Smiths. Contr. to Knowledge Nr. 980, S. 96 (1895).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1719 (1907).

Tabelle 5.

$H:O$	H-Atomgewicht	$H:H_2O$	H-Atomgewicht
0·125954	1·00763	0·111879	1·00778
0·125938	1·00750	0·111867	1·00767
0·125962	1·00770	0·111875	1·00774
0·125946	1·00757	—	—
0·125969	1·00775	0·111852	1·00751
0·125966	1·00773	0·111879	1·00778
0·125972	1·00778	0·111887	1·00786
0·125955	1·00764	0·111862	1·00761
0·125949	1·00759	0·111853	1·00752
0·125961	1·00769	0·111838*	1·00737*
0·125933*	1·00746*	0·111835*	1·00732*
0·125931*	1·00745*	0·111872	1·00772
	Mittel: 1·00766		Mittel: 1·00769

$\Delta = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 0{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$. $\Delta = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$.

beachtet worden. Noyes hat sich bemüht die Arbeitsbedingungen möglich viel umzugestalten, damit alle systematischen Fehler ausgeschaltet bleiben. Er hat fünf verschiedene Versuchsreihen ausgeführt. Die erste Reihe ist vom Verfasser weggelassen, weil sie mit einem nachträglich entdeckten systematischen Fehler (festgehalten von Wasser durch das CuO) behaftet war.

In der zweiten Reihe wurde reiner elektrolytischer (aus verdünnter Schwefeläure) Wasserstoff in Palladium gewogen und über CuO verbrannt und nochmals im CuO-Rohr gewogen (Gewichtzunahme als H_2O). Das Wasser wurde dann kondensiert und gewogen. Ich habe die Resultate von Noyes wieder berechnet und dabei einen kleinen Fehler [Vakuumkorrektur verschieden für Messing- und Platingewichte[1]] korrigiert (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Δ	$H:O$	H-Atomgewicht	$H:H_2O$	H-Atomgewicht
−0·3	0·1259312	1·00743	0·1118676	1·00764
−0·3	0·1259998	1·00798	0·1118994	1·00797
−1·0	0·1259899	1·00790	0·1118960	1·00794
+0·6	0·1259904	1·00789	0·1118903	1·00786
—	—	—	0·1118957	1·00795
−0·2	0·1259890	1·00789	0·1118926	1·00790
−0·2	0·1259810	1·00782	0·1118865	1·00786
Σ +1·0		Mittel: 1·00782		Mittel: 1·00787

[1]) Siehe z. B. Guye, Journ. Chim. Phys. **11**, 319 (1913).

Unter Δ gebe ich in Milligramm die Differenzen der $H_2 + O$- und H_2O-Gewichte wieder, die als Mass der Genauigkeit, sowie als Fingerzeig möglicher systematischer Fehler dienen sollen.

Bei der dritten Reihe wurde der durch Elektrolyse dargestellte Wasserstoff direkt über CuO geleitet und verbrannt. Damit wurden etwaige Verunreinigungen vom Palladium ausgeschaltet (Tabelle 7).

Tabelle 7.

Δ	$H:O$	H-Atomgewicht	$H:H_2O$	H-Atomgewicht
+ 0·0	0·1259327	1·00744	0·1118472	1·00766
+ 0·7	0·1259795	1·00784	0·1118802	1·00779
− 0·8	0·1259599	1·00767	0·1118688	1·00765
—	—	—	0·1119031*	1·00802*
+ 0·2	0·1259651	1·00772	0·1118725	1·00773
Σ + 0·1		Mittel: 1·00767		Mittel: 1·00771

In der vierten Reihe wurde das H (elektrolytisch aus SO_4H_2 dargestellt) in Palladium gewogen und mittels eines Überschusses an Sauerstoff (Gas) verbrannt. Das gebildete Wasser wurde wie immer kondensiert (in P_2O_5) und gewogen. Es stellte sich heraus, dass besonders in den Hahnküken Spuren Wasser festgehalten blieben, die Resultate sind deswegen fehlerhaft. Da diese Zahlen bei der Bildung des Mittelwertes ausgeschaltet werden, so gebe ich hier nur die Mittelwerte der ganzen Reihe.

Δ	$H:O$	H-Atomgewicht	$H:H_2O$	H-Atomgewicht
Σ − 14·5	—	1·00809	—	1·00815

Die Δ-Werte sind durchaus negativ (Wasserverlust) und im Mittel sehr beträchtlich.

Die fünfte und letzte Reihe wurde wie die vorige ausgeführt, nur war der Wasserstoff elektrolytisch aus $Ba(OH)_2$ dargestellt (Tabelle 8).

Tabelle 8.

Δ	$H:O$	H-Atomgewicht	$H:H_2O$	H-Atomgewicht
+ 1·1	0·1259741	1·00778	0·1118797	1·00778
− 2·8	0·1259977	1·00790	0·1118064	1·00805
− 0·8	0·1259704	1·00775	0·1118806	1·00779
+ 1·8	0·1259995	1·00799	0·1118956	1·00785
− 0·6	0·1259811	1·00783	0·1118875	1·00786
Σ − 0·2		Mittel: 1·00785		Mittel: 1·00786
		Allgemeines Mittel: 1·00779 (15)		Allgemeines Mittel: 1·00783 (16)

$\Delta = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$. $\Delta = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$.

Die Verbrennung wurde so ausgeführt, dass keine Kondensation von Wasser in den Leitungen stattfand. Es wurde immer ein grosser Überschuss an O vermieden.

Werden jetzt die erhaltenen Werte zusammengestellt, so ergibt sich Tabelle 9.

Tabelle 9.

Zahl der Messungen	Methode	H-Atomgewicht	Autor
25	Grenzdichte	1·00779	Morley
10	„	1·00781	Taylor
10	Volumsynthese	1·00777	Morley
49	„	1·00782	Scott
56	„	1·00775	Burt und Edgar
	Gewichtssynthese		
	Verhältnis $H:O$	1·00766	Morley
15	„ $H:O$	1·00779	Noyes
20	„ $H:H_2O$	1·00769	Morley
16	„ $H:H_2O$	1·00783	Noyes

Allgemeines Mittel: $1{\cdot}00777 \pm 0{\cdot}00002$

also rund $H = 1{\cdot}0078$.

Dieser Wert ist rund 1 : 10000 höher als alle bis jetzt abgeleiteten Werte für Wasserstoff. Die Übereinstimmung in den Resultaten ist sehr befriedigend, und wenn wir von den zwei letzten Werten von Morley absehen wollen, ist die Übereinstimmung ungemein gut. Der mittlere Fehler ist $\Delta_2 = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ bei den einzelnen Werten $\Delta_3 = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ bei dem Mittel aus 223 verschiedenen Messungen von fünf verschiedenen Autoren, nach vier verschiedenen Methoden ausgeführt.

Wir wollen noch ein paar Bemerkungen hinzusetzen. Bis jetzt wurde der Wert

$$H = 1{\cdot}00762,$$

von Morley aus seinen Messungen nach drei verschiedenen Methoden übereinstimmend abgeleitet[1]), als wahrscheinlichster Wert allgemein betrachtet. Dagegen wurde die viel höhere Zahl von Noyes meistens bezweifelt. Wir sehen aus dem vorhergehenden, dass gerade das Gegenteil der Wahrheit viel näher kommt, und dass die Noyesschen Resultate viel mehr wert sind. Im folgenden werden wir sehen, wie gross der Einfluss dieser kleinen Änderung im H-Atomgewicht sich herausstellt.

[1]) Morley gibt an: $H = 1{\cdot}00762$, $1{\cdot}00762$ und $1{\cdot}00761$.

Clarke, in der letzten Auflage seiner Recalculations, leitet aus allen möglichen Werten des H-Atomgewichts einen Mittelwert ab, der mit obigem identisch ist, nämlich

$$H = 1{\cdot}0078.$$

Guye hielt den Wert

$$H = 1{\cdot}0077$$

für den wahrscheinlichsten (1917). Brauner nimmt neben $O = 16{\cdot}00$ $H = 1{\cdot}00762$ als Basis seiner Rechnungen, bemerkt jedoch[1], dass der Noyessche Wert viel näher dem modernen Werte für Ag kommt(?).

Wie man sieht, wiederholt sich in dem Falle vom Wasserstoff, was ich schon bei der Neuberechnung der Resultate über O hervorgehoben habe, nämlich, dass die Übereinstimmung zwischen den Werten, die bisher als Grundlage der wahrscheinlichsten Atomgewichte angenommen waren, nur eine anscheinende war. Wir werden weiter beim Chlor nochmals dasselbe bestätigen können.

Chlor.

In Betreff des Atomgewichts von Chlor verfügen wir über folgende physiko-chemische und modern-chemische Resultate:

Dichte von	ClH	(Gray und Burt 1909),
„ „	„	(Scheuer 1910),
„ „	„	(Gray und Burt 1911),
„ „	„	(Scheuer 1914),
Synthese von	„	(Dixon und Edgar 1906),
„ „	„	(Edgar 1908),
„ „	„	(Noyes und Weber 1908),
„ „	NH_4Cl	(Baume und Perrot 1913),
„ „	$NOCl$	(Wourtzel 1913).

Normale Dichte des Chlorwasserstoffes.

Wir sehen von den Messungen von Leduc sowie von Guye und Ter Gazarian ab. Es fehlen für beide die nötigen Angaben, um die Resultate neu berechnen zu können. Übrigens führen die von den Autoren angegebenen Zahlen zu viel zu hohen Werten des Cl-Atomgewichts.

Die Messungen von Gray und Burt[2]) über die normale Dichte des Chlorwasserstoffes sind mustergültig und unter die sorgfältigsten und genauesten zu rechnen.

[1]) Abeggs Handb. IV, 2, S. 59.

[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, II, 1633 (1909).

Gray und Burt haben die Dichte nach der volumetrischen Methode mit Rückkondensation bestimmt. Das Gas, nach drei verschiedenen Methoden dargestellt, wurde in ein Volumeter eingefüllt und gemessen und dann mit flüssiger Luft über Kokosnusskohle kondensiert und gewogen. Die Darstellung erfolgte durch

Reaktion von $NaCl$ mit SO_4H_2,
Hydrolyse von $SiCl_4$,
Reaktion von NH_4Cl mit SO_4H_2.

In jedem Fall wurde das Gas einer gründlichen Reinigung unterzogen, dann kondensiert und fraktioniert. Burt und Edgar haben schon bei der fraktionierten Destillation das „Durchbubblen" (Barbottage), das sich als sehr wirkungsvoll erwiesen hat, verwendet. Die Wirkung der Adsorption durch die Glaswände wurde auch sehr sorgfältig von Gray und Burt studiert und die Kompressibilität bestimmt. Merkwürdigerweise wurde aber die Korrektion für die Kompressibilität nicht eingeführt (vielleicht weil die Autoren einen direkten Vergleich von ClH und O_2 erstrebten). Ich habe die Resultate neu berechnet (Tabelle 10) unter Einführung kleiner Korrektionen für

die normale Schwerkraft (geographische Breite und Höhe),
die Kompressibilität (Abweichung $P - 760$).

Tabelle 10.

1. Reihe Gas aus $NaCl + SO_4H_2$	2. Reihe Gas aus $SiCl_4 + H_2O$	3. Reihe Gas aus $NH_4Cl + SO_4H_2$
1·63953	1·63909	1·63852
1·63903	1·63886	1·63918
1·63914	1·63862	1.63885
1·63888	1·63970	1·63967
	1·63918	1·63928
	1·63908	1·63917
	1·63913	1·63950
		1·63953
		1·63892
		1·63902
Mittel: 1·63901	Mittel: 1·63909	Mittel: 1·63916

$\Delta = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$.

Die erste und zweite Reihe wurde mit einem Glasballon ausgeführt, die dritte dagegen mit einem Quarzballon. Ich habe deswegen die Korrektion von $-0{\cdot}00014$ für die Adsorption in den beiden ersten Reihen eingeführt. Im Quarz ist die Adsorption so gut wie Null. Das allgemeine Mittel dieser drei Reihen ist

$$L_{ClH} = 1{\cdot}63909 \pm 0{\cdot}00006.$$

Gleichzeitig mit Gray und Burt führte O. Scheuer[1]) eine Reihe von Messungen der ClH-Dichte in Genf aus. Scheuer befolgte die klassische Genfer Technik: das Gas, nach einer einzigen Methode dargestellt ($NaCl + SO_4H_2$) chemisch gereinigt, dann destilliert, wurde in Glaskolben von verschiedenem Inhalt gewogen. Bei diesen Messungen wurde leider die Füllung bei dem äusseren Druck (nicht bei etwa 760 mm) gemacht und dieser an einem Fortinbarometer, das unabhängig und in einem weit entfernten Arbeitsraum lag, abgelesen. Deswegen sind die Resultate dieser Reihe von Scheuer nur als sekundär zu betrachten. Ich habe Scheuers Messungen neu berechnet (Tabelle 11) unter Einführung der neuesten Werte für normale Schwerkraft, Kompressibilität, Vakuumreduktion, Kolbenkontraktion.

Tabelle 11.

Kolben	Reihe I	Reihe II	Reihe III	Reihe IV	Reihe V	Reihe VI	Reihe VII
1	—	1·63917	1·63894	—	1·63912	1·63946	1·63905
2	1·63908	1·63940	1·63950	—	1·63908	1·63915	1·63936
3	1·63936	1·63922	1·63927	1·63919	1·63899	1·63922	1·63910
4	1·63918	1·63967	1·63872	—	1·63915	1·63871	1·63902
5	—	1·63963	1·63918	—	—	—	—
6	—	1·63924	1·63935	—	—	—	—
Mittel:	1·63921	1·63939	1·63916	1·63919	1·63911	1·63913	1·63912

$\Delta = 3 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$.

Das allgemeine Mittel dieser 28 Messungen ist

$$L_{ClH} = 1{\cdot}63922.$$

Scheuer sieht als die besten und einwandfreien Reihen III, V, VI und VII an. Der Mittelwert aus diesen bevorzugten Reihen ist

$$L_{ClH} = 1{\cdot}63913 \pm 0{\cdot}00004$$

mit obigem Wert von Gray und Burt gut übereinstimmend.

In den Resultaten von Scheuer ist keine Korrektur wegen Adsorption durch die Glasoberflächen eingeführt. Wir wollen später diese Frage näher betrachten. Scheuer meinte, die Adsorptionskorrektion sei von Gray und Burt umgekehrt und zu hoch genommen, deswegen haben die letzten eine neue Messungsreihe der ClH ausgeführt unter Einführung einer neuen Technik[2]). Das Gas wurde im Volumeter wie früher gemessen dann aber mit Quecksilber bei konstantem Druck ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 597 (1910).

[2]) Trans. Far. Soc. **VII**, 1 (1911).

trieben und auf Kohle kondensiert, so dass der Gasfilm ungestört geblieben ist. Gray und Burt haben ausserdem neue Messungen der Adsorption an der Glasoberfläche gemacht und den Koeffizienten 0·00014 g pro Liter abgeleitet, die wir verwendet haben.

Das ClH wurde aus NH_4Cl und PO_4H_3 entwickelt und wie sonst chemisch gereinigt und fraktionierter Destillation unterzogen. Ich habe die Resultate unter Einführung der oben angegebenen Korrekturen neu berechnet (Tabelle 12).

Tabelle 12.

Neue Reihe IV	Gas aus $NH_4Cl + PO_4H_3$
1·63878	1·63883
1·63899	1·63910
1·63908	1·63915
1·63899	1·63938
1·63948	1·63928

$\Delta = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}42 \cdot 10^{-4}$.

Allgemeines Mittel:

$$L_{ClH} = 1{\cdot}63911 \pm 0{\cdot}00007.$$

Dieser bildet eine schöne Bestätigung des obigen Wertes 1·63909 und lässt der Korrektur wegen die Adsorption als richtig betrachten.

1914 hat Scheuer die Frage der ClH-Dichte wieder behandelt[1]) und die Wirkung der Adsorption nochmals diskutiert. Die Technik der Messungen wurde insofern geändert, als das Gas zunächst in den Glaskolben nach der Genfer Methode gewogen wurde. Dann wurden dieselben Kolben als Volumeter benutzt und das ClH-Gas mit flüssiger Luft kondensiert und auf Kohle gewogen. Diese doppelten Messungen sind für die Frage der Adsorption sehr lehrreich. Scheuer meinte, dass diese Korrektion zu vernachlässigen wäre, weil zu klein.

Ich habe die Resultate von Scheuer neu berechnet (Tabelle 13) unter Einführung kleiner Korrekturen für die normale Schwerkraft, für die Vakuumreduktion sowie für die Kompressibilität. Ausserdem findet man in der Originalabhandlung[2]) eine beträchtliche Anzahl Druckfehler (der Verfasser fiel leider 1914 im Kriege). Das ClH-Gas wurde aus $NH_4Cl + SO_4H_2$ und $NaCl + SO_4H_2$ dargestellt.

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **123**, II A, 69 (1911).
[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **123**, II A, 52 (1911).

Tabelle 13.

Ballonmethode.

	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	Versuchsreihe III	Versuchsreihe IV
Ballon 3	1·63936	1·63891	1·63908	1·63912
„ 4	1·63921	1·63925	1·63913	1·63911

Volumetermethode.

	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	Versuchsreihe III	Versuchsreihe IV
Ballon 3	1·63933	1·63896	1·63911	1·63925
„ 4	1·63899	1.63911	1·63899	1·63908

	Versuchsreihe V	Versuchsreihe VI	Versuchsreihe VII	Versuchsreihe VIII
Ballon 5	1·63918	1·63882	1·63918	1·63902
„ 6	1·63941	1·63920	1·63889	1·63899

Mittelwerte.

	Ballonmethode	Volumetermethode
Ballon 3	1·63912	1·63916
„ 4	1·63917	1·63902
„ 5	—	1·63905
„ 6	—	1·63912
Mittel:	1·63914	1·63909

Die Übereinstimmung zwischen beiden Versuchsreihen ist ausgezeichnet. Ich muss jedoch bemerken, dass ich in die Resultate nach der Volumetermethode die Adsorptionskorrektion — 0·00014 pro Liter (nach Gray und Burt) eingeführt habe, weil in allen diesen Versuchen das Gas mittels flüssiger Luft kondensiert und dabei die Gasschicht auf den Glaswänden sicher zerstört wurde. In der Tat sind die nicht korrigierten Scheuerschen Zahlen systematisch höher als nach der Volumetermethode (und zwar 1·63930; 1·63916; 1·63919; 1·63926). Ich betrachte dieses Resultat als eine Bestätigung der vielfach geäusserten Meinung, dass in der gewöhnlichen Genfer Ballontechnik die Gasschicht praktisch bestehen bleibt. Wir werden im BrH eine neue Bestätigung dieser Tatsache finden.

Wir wollen jetzt das Atomgewicht des Chlors berechnen. Die Abweichung des ClH vom Avogadroschen Gesetz ist experimentell mit aller Sorgfalt von Gray und Burt bestimmt und zu

$$1 + \lambda = 1·00748$$

gefunden worden. In neuerer Zeit ist die Kompressibilität auch von Schlatter[1]) gemessen worden. Seine ziemlich ausgedehnten Messungen führen zu

$$1 + \lambda = 1{\cdot}00737$$

in genügender Übereinstimmung mit obigem Wert. Ich möchte aber gleich bemerken, dass ich mit der Rechnungsweise von Schlatter[2]) nicht einverstanden bin und dass er ausserdem die Dichte des verwendeten Gases nicht bestimmt hat. Aus diesen Gründen gebe ich der ersten Zahl den Vorzug.

Das Atomgewicht des Chlors leitet sich aus der Formel:

$$Cl = 32\,\frac{1{\cdot}639 \cdot 1{\cdot}00085}{1{\cdot}42892 \cdot 1{\cdot}00748} - H$$

ab, wobei

$$\begin{aligned} L_{ClH} &= 1{\cdot}639\ldots \\ L_0 &= 1{\cdot}42892 \\ 1 + \lambda\,(ClH) &= 1{\cdot}00748 \\ 1 + \lambda\,(O_2) &= 1{\cdot}00085 \\ H &= 1{\cdot}0078 \end{aligned}$$

angenommen wird.

Tabelle 14.

Autor	Reihe	Methode	Cl	Aus
Scheuer (I)	I	Ballon	35·460 *	
	II	„	35·464 *	
	III	„	35·459	
	IV	„	35·460 *	$NaCl + SO_4H_2$
	V	„	35·458	
	VI	„	35·458	
	VII	„	35·458	
Gray und Burt (I) .	I	Volumeter	35·456	$NaCl + SO_4H_2$
	II	„	35·457	$SiCl_4 + H_2O$
	III	„	35·459	
Scheuer (II)	I	Ballon	35·458	
	II	„	35·459	$NH_4Cl + SO_4H_2$
	III	Volumeter	35·459	
	IV	„	35·456	
	V	„	35·457	$NaCl + SO_4H_2$
	VI	„	35·458	
Gray und Burt (II) .		„	35·458	$NH_4Cl + PO_4H_3$

Allgemeines Mittel: 35·458

Beim Weglassen der (I) Versuchsreihe: 35·457

[1]) Thèse Geneve, Nr. 710 (1923).

[2]) Es sei noch bemerkt, dass Schlatter auch einige Messungen der Adsorption ausgeführt hat. Aus seinen Resultaten habe ich die auf einen Liter unter normalen Bedingungen entsprechende Korrektur berechnet und — 0·00012 g in völliger Übereinstimmung mit Gray und Burt gefunden.

Der Mittelwert nach Autoren ist:

Gray und Burt . . $Cl = 35{\cdot}457$ (31 Messungen),
Scheuer . . . . . $Cl = 35{\cdot}458$ (36 „).

Die Übereinstimmung ist so vorzüglich wie selten.

Synthese des *ClH*.

Dixon und Edgar[1]) haben eine sinnreiche Einrichtung erdacht, um die Synthese aus den Elementen ausführen zu können. Das Chlor wurde im flüssigen Zustand in einem starkwandigen Glasapparat gewogen, Wasserstoff auf Palladium. Dann wurde das Chlor in eine Quarzkugel eingelassen und der Wasserstoff in der Chloratmosphäre verbrannt. Das gebildete *ClH* wurde in etwas Wasser gelöst. Dann werden die genauen *Cl*- und *H*-Gewichte, die in Reaktion getreten sind, bestimmt. Dafür werden die residuellen Gase analysiert und die nötigen Korrekturen für den nicht verbrannten Wasserstoff, das in Wasser gelöste Chlor, die Spuren Chlor, die bei der Wasserdampfzersetzung verbraucht werden, ermittelt. Nach den korrigierten Gewichten ergibt sich Tabelle 15.

Tabelle 15.
Mit $H = 1{\cdot}00777$.

$Cl : H$	Cl
35·192	35·465
35·196	35·469
35·206	35·479
35·184	35·457
35·204	35·476
35·197	35·470
35·205	35·478
35·183	35·456
35·189	35·462
Mittel:	35·468

d. h. eine ungemein hohe Zahl. Mit dem alten Wert für Wasserstoff $H = 1{\cdot}00762$ leitet man $Cl = 35{\cdot}463$ ab. Diese Differenz von 1 : 3500 bedeutet einen Mehrverbrauch an Chlorgas, aber ich konnte eine Erklärung dafür nicht finden. Der Wert von Dixon und Edgar ist also zu verwerfen.

Einige Jahre später hat Edgar[2]) die Synthese wiederholt mit folgenden Varianten. Zunächst war die reagierende Gasmenge die

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **205** A, 169 (1906).
[2]) Proc. Roy. Soc. **81** A, 216 (1908).

doppelte. Dann verbrannte Edgar das Chlor in Wasserstoffatmosphäre und kondensierte ausserdem den gebildeten ClH mit flüssiger Luft, um ihn danach in eine Stahlbombe zu wägen. Die Zahlen im Original habe ich als richtig gefunden (Tabelle 16).

Tabelle 16.

$Cl:H$	Cl	$(ClH-H):H$	Cl	Differenz: $ClH-(Cl+H)$
35·196	35·469	35·196	35·469	— 0·0009
35·194	35·467	35·194	35·467	— 0·0011
35·188	35·461	—	—	—
35·196	35·469	35·196	35·469	— 0·0008
35·198	35·471	—	—	—
35·195	35·468	—	—	—
35·190	35·463	35·189	35·462	— 0·0015
35·192	35·465	35·191	35·464	— 0·0017
Mittel:	35·467	Mittel:	35·466	

Die Übereinstimmung ist viel besser wie in der vorigen Versuchsreihe. Der Mittelwert dagegen ist sehr ähnlich und auch sehr hoch. Die Werte in der letzten Kolonne, obwohl sehr klein, deuten auf einen systematischen Fehler hin. Der Mittelwert ist wie der vorige nicht zu benutzen, obwohl die Versuche meisterhaft ausgeführt zu sein scheinen.

Synthese des ClH von Noyes und Weber[1]).

Die Versuche sind in ähnlicher Weise wie in der Wassersynthese von Noyes angestellt. Wasserstoff auf Palladium gewogen würde über $PtCl_6K_2$ in der Hitze geleitet und in ClH verwandelt. Die Materialien wurden einem peinlichen Reinigungsprozess unterzogen. Wasserstoff war durch Elektrolyse von verdünntem SO_4H_2 oder $Ba(OH)_2$ dargestellt. Das gebildete ClH wurde kondensiert und in Wasser gelöst gewogen. Die Autoren haben eine Anzahl Korrekturen für den im Chloroplatinat festgehaltenen Wasserstoff sowie für das Chlor im Palladiumrohr, dann für etwaige Luftspuren im Chloroplatinatrohr sowie für die von den Gasen mitgerissenen Spuren Chloroplatinat im Kondensationsapparat angebracht. Die Wägungen auf $\pm$ 0·01 mg sind mit einer falschen Korrektur auf den leeren Raum reduziert, indem (wie bei der H_2O-Synthese) ein verschiedener Koeffizient für Messing- und Platingewichte genommen wurde. Die Versuche sind in zwei Reihen ausgeführt, zwölf

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 13 (1908).

im ganzen. Ich habe die Resultate mit den Korrekturen neu berechnet und das *Cl*-Atomgewicht für $H = 1{\cdot}00777$ abgeleitet (Tabelle 17).

Tabelle 17.

Versuch	$Cl:H$	Cl	$ClH:H$	Cl
1	35·180	35·453	36·180	35·453
2	35·197	35·470 *	36·185	35·458
10	35·190	35·464	36·192	35·465
6	35·186	35·460	36·185	35·458
3	35·191	35·465	36·195	35·466
5	35·180	35·453	—	—
7	35·178	35·451	36·180	35·453
4	35·189	35·462	36·188	35·461
11	35·186	35·460	36·185	35·459
12	35·179	35·453	36·176	35·450
8	35·192	35·466	36·191	35·465
9	35·199 *	35·472 *	36·198 *	35·471 *
	Mittel:	35·459 ± 0·002	Mittel:	35·459 ± 0·0019

$\Delta = 3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$.
$\Delta = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_2 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_3 = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

Die Versuche nach steigenden Gewichten geordnet lassen keinen Gang ersehen. Die Differenzen zwischen dem Chlorwasserstoffgewicht und dem $H + Cl$-Gewicht deuten nicht auf systematische Fehler hin. Obwohl die Abweichungen in den partiellen Werten grösser als in anderen Versuchsreihen sind, ist der mittlere Fehler bei dem Endresultat

$$0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}.$$

Die Korrektur wegen der Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum ist sehr beträchtlich, da sämtliche *H*-Gewichte nur mit Platingewichten ausgeführt sind. Der Betrag dieser Korrektion ist

$$-\,0{\cdot}087 \text{ mg pro Gramm.}$$

Der Mittelwert steht in guter Übereinstimmung mit dem physikochemischem Wert.

Synthese von NH_4Cl.

Baume und Perrot[1]) haben bestimmte Mengen flüssigen Chlorwasserstoffs in einem starkwandigen Glasgefäss gewogen, mit Ammoniak gesättigt, das überschüssige Ammoniak vertrieben und das gebildete NH_4Cl gewogen. In fünf gut gelungenen Versuchen (Tabelle 18) erhielten sie folgende Zahlen, wobei das *Cl*-Atomgewicht nach der Formel

[1]) Journ. Chim. Phys. **11**, 52 (1913).

$$Cl = \frac{a \cdot 17.0314}{b} - H$$

berechnet worden ist.

Tabelle 18.

a) ClH g	b) NH_3 g	Cl
1.50430	0.70255	35.460
1.28631	0.60054	35.472 *
0.56784	0.26518	35.461
1.47761	0.69004	35.462
2.08210	0.97233	35.462
	Mittel (aus 4 Best.):	35.461

Der Versuch 2 ist weggelassen als entschieden abnorm. Die schwierigen Versuche (aus 15 verschiedenen Versuchen sind nur diese vier gut gelungen) ergeben einen etwas hohen Mittelwert, der vielleicht auf Adsorption von ClH hindeutet. Die Zahl kann als bestätigend betrachtet werden, wird aber nicht in den endgültigen Mittelwert mit einbezogen.

Synthese des $NOCl$.

Wourtzel[1]) wog eine bestimmte Menge flüssigen Chlors in einem starkwandigen Glasapparat und sättigte es dann mit gasförmigem NO. Beide Gase waren chemisch und physikalisch sehr sorgfältig gereinigt. Das gebildete $NOCl$ wurde mehrmals im Vakuum geschmolzen und gefroren, damit die letzten Spuren überschüssigen NO vertrieben werden konnten. Wourtzel änderte möglichst viel den NO-Überschuss, damit ein möglicher Gang durch unvollständige Reaktion zu erkennen sei. Das überschüssige NO wurde bei möglichst niedriger Temperatur (-160°) vertrieben. Die Resultate (Tabelle 19) habe ich mit $N = 14.008$ neu berechnet. Das Cl-Atomgewicht ergibt sich aus der Formel

$$Cl = \frac{p\,(Cl)}{p'\,(NO)}\, 30.008.$$

Tabelle 19.

$(Cl):(NO) = R$	Cl
1.18173	35.461
1.18167	35.459
1.18166	35.459
1.18170	35.461
1.18157	35.457
Mittel:	35.459

[1]) Journ. Chim. Phys. **11**, 214 (1913).

Die Reaktion stellt eine direkte Beziehung zwischen Cl und O dar. Der Mittelwert ist mit dem physiko-chemischen Wert in Übereinstimmung. Ich habe noch das Verhältnis der totalen Gewichte berechnet:

$$\frac{11\cdot66335}{9\cdot87030} = 1\cdot18166,$$

daraus

$$Cl = 35\cdot459.$$

Analyse des ClH von Gray und Burt (loc. cit.).

Wir haben endlich die Analyse des ClH, d. h. die Bestimmung des Volumverhältnisses $2\,ClH : H_2$ revidiert. **Gray** und **Burt** haben ein bestimmtes Volum Chlorwasserstoffgas in einem Glasgefäss mit einer glühenden Aluminiumspirale eingeführt und den freigewordenen Wasserstoff genau in denselben Volumeter wie das ClH gemessen. Das Gas wurde wie bei der Dichtebestimmung gereinigt und nach verschiedenen Methoden ($NaCl$ und $NH_4Cl + SO_4H_2$; $SiCl_4 + H_2O$) dargestellt. Der Wasserstoffüberschuss wurde in einer Gewichtsbürette mit Quecksilber bestimmt. Der Volumeterinhalt war 308·849 ccm, die Volumzunahme für Wasserstoff im Mittel 2·423 ccm. Für die Beziehung $2\,ClH : H_2$ wurden folgende Werte gefunden:

2 : 1·00797	1·00781
1.00795	1·00779
1·00790	1·00787
1·00790	1·00798

im Mittel 2 : 1·00790. Daraus leitet sich folgendes Molekulargewicht für das ClH ab:

$$ClH = \frac{1\cdot63909}{0\cdot89870} \cdot \frac{2}{1\cdot00790} \cdot 1\cdot00777 = 36\cdot471$$

und $Cl = 35\cdot463$, ein zu hoher Wert. Mit $H = 1\cdot00762$ ergab sich $Cl = 35\cdot459$. Ich habe das Volumverhältnis aus den Kompressibilitäten abgeleitet, woraus sich ergibt

$$\frac{1 + 0\cdot00065}{1 - 0\cdot00738} = 1\cdot00813.$$

Die Abweichung gegen die experimentell gefundene Zahl könnte man in folgender Weise erklären: Zunächst ist eine ClH-Adsorption an den Glaswänden des Zersetzungsgefässes sicher vorhanden; bei einem Volum von etwa 300 ccm würde diese etwa 0·05 ccm betragen. Dann ist auch eine Absorption des gebildeten Wasserstoffes durch das Aluminium bzw. das $AlCl_3$ nicht ausgeschlossen. Beide wirken im gleichen

Sinne, indem sie das gefundene H-Volum erniedrigen. In der Tat genügt eine Differenz von etwa 0·04 ccm in dem Volumüberschuss, um das Verhältnis auf 1·0081 zu erhöhen. Aus diesen Gründen betrachten wir diese Analyse als nicht einwandfrei und das Resultat für das Atomgewicht des Cl wird weggelassen.

Auf andere wenig genauere Werte (aus der Dichte von Cl, von $NOCl$ und von $ClCH_3$, sowie aus der Analyse von $NOCl$) wollen wir verzichten.

Zusammenfassend: Wir haben folgende einwandfreie Werte (Tabelle 20) für das Atomgewicht des Chlors abgeleitet:

Tabelle 20.

Zahl der Messungen	Methode	Cl-Atomgewicht	Autor
21	Volumeter	35·457	Gray und Burt (I)
10	„	35·458	„ „ „ (II)
8	Ballon	35·459	Scheuer (II)
16	Volumeter	35·457	„ (II)
20	ClH-Synthese	35·459	Noyes und Weber
4	NH_4Cl-Synthese	35·461*	Baume und Perrot
5	$NOCl$-Synthese	35·459	Wourtzel
		Mittel: 35·458	

Da die Versuche von Baume und Perrot so spärlich sind, darf man ihnen ein kleineres Gewicht beilegen. Der Mittelwert wird bei Weglassen dieser Zahl nicht geändert.

Dieses Resultat ist ziemlich überraschend, da zunächst unser Mittelwert praktisch mit den als wahrscheinlichster seitens der reinen Chemiker betrachteten, nämlich

$$Cl = 35{\cdot}457,$$

identisch ist.

Da aber dieser Wert das Verhältnis zu Silber = 107·880 darstellt, so kann man auf eine kleine Erhöhung dieses Atomgewichtes zu etwa

$$Ag = 107{\cdot}882$$

schliessen, gerade das Gegenteil dessen, was Guye[1]) verlangte. Andererseits sehen wir, dass die Übereinstimmung der physiko-chemischen und modern-chemischen Werte für Chlor mit $Cl = 35{\cdot}461$ ganz illusorisch war (so wie in dem Falle der Sauerstoffdichte).

[1]) In neuester Zeit betrachtet Richards [Chemical Reviews I, 17 (1924)] den Silberwert $Ag = 107{\cdot}872$ als „perhaps the more probable value".

Ausser dem Verhältnis $Cl:Ag$ habe ich als Beispiel die Analyse von NH_4Cl von Richards, Tiede und Köthner mit

$$Cl = 35.458 \quad N = 14.008 \quad H = 1.00777 \quad \text{und} \quad \frac{NH_4Cl}{AgCl} = 0.373217$$

berechnet und daraus

$$Ag = 107.882$$

abgeleitet.

Die $KClO_4$-Analysen von Stähler und Meyer ergaben

$$\frac{3\,O}{KCl} = 0.643819.$$

Daraus rechnet man mit

$$Cl = 35.458,$$
$$K = 39.097.$$

Brom.

Die Bestimmungen des Atomgewichts des Broms auf physiko-chemischem oder modern-chemischem Wege sind nicht so zahlreich wie beim Cl. Dagegen sind alle lauter moderne und präzise Zahlen. Wir verfügen über folgende Messungen:

Synthese des BrH	. (Weber	1912)
Dichte des BrH	. (Moles	1916)
Dichte des BrH	. (Reimann	1917)
Dichte von BrH	. (Murray	1917)

Synthese von BrH aus den Elementen.

Die Reaktion wurde nach demselben Prinzip wie die Synthese des ClH von Noyes und Weber ausgeführt. Eine bestimmte Menge Wasserstoff wurde über $PtBr_6K_2$ in der Hitze geleitet und in BrH verwandelt.

Das H wurde elektrolytisch [aus $Ba(OH_2)$] dargestellt, gründlich gereinigt und auf Palladium gewogen. Das $PtBr_6K_2$ mit Br — der Mittelfraktion aus etwa 20 kg C. P.-Produkt — und reinem Kaliumoxalat bereitet. Die Umwandlung wurde bei 250° ausgeführt und die letzten Spuren bis etwa 400° umgesetzt. Der gebildete BrH wurde mit flüssiger Luft kondensiert und dann in Wasser gelöst und gewogen.

Weber hat eine Anzahl kleiner Korrekturen in die Resultate eingeführt. Zunächst trat in jede Umwandlung etwas BrH zurück, der in einem Rohr mit wasserfreiem $CuSO_4$ festgehalten wurde. Dann

wurde in einigen Fällen $PtBr_6K_2$ von dem Gase mitgerissen und in dem Kondensationsapparat gewogen. Wägungen mit Gegengewicht und Vakuumkorrektur wie üblich. Ich habe Webers Resultate neu berechnet (Tabelle 21) und das Atomgewicht des Br für $H = 1{\cdot}00777$ abgeleitet.

Tabelle 21.

$\Delta \cdot 10^{-6}$	Verhältnis $Br:H$	Br	Verhältnis $BrH:H$	Br
−1·4	79·286	79·900	80·285	79·899
+0·7	79·305	79·919	80·306	79·920
−2·2	79·306	79·921	80·306	79·919
−0·2	79·320	79·935	80·320	79·934
−0·2	79 311	79·925	80·311	79·925
−1·2	79·315	79·930	80·314	79·929
+0·3	79·306	79·921	80·310	79·924
+0·5	79·314	79·928	80·315	79·929
−0·0	79·292	79·906	80·291	79·905
−0·0	79·310	79·924	80·302	79·916
		Mittel: 79·920		Mittel: 79·920

In der Kolonne Δ gebe ich die Differenzen zwischen der gewogenen BrH-Menge und der Summe $Br + H$ der verbrauchten Elemente. Die Zahlen lassen keinen deutlichen Gang erkennen und die Differenzen sind ganz minimal (im Mittel 1 : 270000).

Das Verhältnis der totalen Gewichte ergibt:

79·307 79·921 80·306 79·920.

Als Mittelwert der ganzen Reihe leitet sich

$$Br = 79{\cdot}920 \pm 0{\cdot}003$$

ab. Die Fehler bei dieser Versuchsreihe sind:

$$\Delta = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-4} \quad \Delta_2 = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \quad \Delta_3 = 0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}.$$

Die Versuche wurden ziemlich gleichmässig ausgeführt und leider war das Br nur von einer einzigen Quelle bezogen.

Normale Dichte des BrH.

Die ausgedehnten Versuchsreihen, die im Genfer Laboratorium von Moles, Reimann und Murray ausgeführt wurden, sind vielfach und eingehend diskutiert worden, zunächst in meinen Berichten (1916 und 1917), dann von Guye[1]) und von Bodenstein (II. Atomgewichtsbericht) und Baxter[2]).

[1]) Journ. Chim. Phys. **17**, 141 (1919).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 595 (1922).

Ich halte es nicht für nötig, alle die einzelnen Resultate hier wiederzugeben. Nur die Mittelwerte werden angeführt nach Einführen aller Korrekturen.

Messungen von Moles.

Nachdem Baxter auf einen kleinen Rechenfehler in meinen Resultaten hingewiesen, hatte ich meine Messungen einer völligen Neuberechnung unterzogen. Aus den Mittelwerten für L_{BrH}, sowie dem neuen von mir gefundenen Werte für $L_0 = 1{\cdot}42892$ und mit dem daraus berechneten $1 + \lambda$ leitete ich einen provisorischen Wert für Br ab, nämlich:

$$Br = 79{\cdot}936.$$

Inzwischen ist die Lage durch die Neubestimmung von $1 + \lambda$ für O_2 (Guye und Batuecas) richtiggestellt und wir können nun einen genaueren Wert für Brom ableiten. Meine Resultate (Tabelle 22) nach Anbringung aller Korrekturen waren folgende (Mittelwerte):

Tabelle 22.

Gas aus $PBr_5 + H_2O$	Gas aus $Br + SH_2$	Gas aus Br + Naphthalin	Gas aus Br + Paraffin
3·64501 (3)	3·64391 (3)	3·64472 (3)	3·64414 (3)
3·64454 (3)	3·64396 (3)	3·64445 (3)	
3·64431 (3)			
3·64451 (3)			
3·64457 (3)			
3·64491 (3)			
3·64464 (36)	3·64394 (6)	3·64458 (6)	3·64414 (3)

Ich halte es für richtig, die Atomgewichtswerte für das nach den verschiedenen Methoden dargestellte Gas einzeln zu berechnen. Die Rechnung wird nur nach der Grenzdichtemethode ausgeführt, weil diese die zuverlässigste und auf reine experimentelle Grundlage basierte Methode ist[1]. Als Abweichungskoeffizient des Avogadroschen Gesetzes habe ich bei der Rechnung das Mittel aus dem von mir berechneten Werte und dem von Guye nach den korrigierten Reimannschen Zahlen abgeleiteten gewählt, nämlich:

$$1 + \lambda = 1{\cdot}00929 \text{ (Moles)}$$
$$1 + \lambda = 1{\cdot}00934 \text{ (Guye)}$$
$$\text{Mittel: } 1{\cdot}00932$$

[1] Wir werden demnächst darüber berichten.

benutzt. Der Atomgewichtswert leitet sich aus der Formel ab:

$$Br = 32 \frac{L_{BrH} \cdot 1{\cdot}00085}{1{\cdot}42892 \cdot 1{\cdot}00932} - 1{\cdot}00777.$$

Tabelle 23.

Versuchszahl	Methode	L_{BrH}	Br
36	I	3·64464	79·927
6	II	3.64394	79·912
6	III	3·64458	79·926
3	IV	3·64414	79·915
51	—		Mittel: 79·920

Messungen von Reimann[1]).

Die Messungen wurden nach der klassischen, in Genf verfeinerten Ballonmethode ausgeführt. Die Resultate (Tabelle 24) wurden für einen nachträglich gefundenen Fehler in der Barometerskala korrigiert. Reimann hat BrH aus drei verschiedenen Quellen benutzt: a) Synthese aus den Elementen; der gebildete BrH wurde in Wasser gelöst und dann mittels P_2O_5 wieder frei gemacht; b) Synthese aus den Elementen. Das Gas wurde direkt mit flüssiger Luft kondensiert und gereinigt; c) Gas aus KBr und PO_4H_3.

Tabelle 24.

Methode I	Methode II	Methode III
3·64344	3·64436	3·64376
3·64400	3·64404	3·64382
3·64400		
3·64593		
3·64560		
3·64335		
3·64341		
3·64313		
Mittel: 3·64411	3·64420	3·64379

Mit obigem Wert für $1 + \lambda$ leiten sich folgende Br-Werte ab:

Tabelle 25.

Methode	L_{BrH}	Br
I (22)	3·64411	79·915
II (6)	3·64420	79·918
III (6)	3·64379	79·909
Mittel: (34)	—	79·914

[1]) Journ. Chim. Phys. **15**, 293 (1917).

Messungen von Murray (1917).

Murray stellte den BrH durch Hydrolyse des $AlBr_3$ dar. In einem einzigen Versuch hat er auch BrH aus $KBr + PO_4H_2$ verwendet. Die Messungen von Murray sind nicht so genau wie die zwei obigen Reihen, auch sind manche partielle Bestimmungen missglückt, so dass keine volle Versuchsreihe bei ihm zu finden ist. Deswegen haben wir hier nur den allgemeinen Mittelwert einbezogen:

(17) 3·64409 79·915.

Zusammenfassend haben wir folgende Wertereihe (Tabelle 26) für das Br-Atomgewicht:

Tabelle 26.

Methode	Autor	Versuchszahl	Br	Verhältnis
BrH-Synthese	Weber	10	79·920	$Br:H$
„	„	10	79·920	$BrH:H$
Dichte (I)	Moles	36	79·927	$Br:O$
„ (II)	„	6	79·912	„
„ (III)	„	6	79·926	„
„ (IV)	„	3	79·915	„
„ (I)	Reimann	22	79·915	„
„ (II)	„	6	79·918	„
„ (III)	„	4	79·909	„
Dichte	Murray	17	79·915	„
		Mittel:	79·918	

Wenn wir die Zahl von Murray weglassen, so hat dies keinen Einfluss auf das Endresultat.

Als endgültigen Mittelwert für das Atomgewicht des Broms haben wir also:

$$Br = 79{\cdot}918 \pm 0{\cdot}002$$

auf den Sauerstoff direkt bezogen. Mit dem Wert für das Verhältnis $Ag:AgBr$ von Baxter und von Hönigschmid und Zintl, findet man für das Silber den Wert

$$Ag = 107{\cdot}882$$

in völliger Übereinstimmung mit dem aus dem Cl abgeleiteten.

In seiner Recalculations[1]) nimmt Clarke als Mittelwert für $Br = 79{\cdot}9228$. Brauner seinerseits[2]) hält für wahrscheinlicher $Br = 79{\cdot}916$.

[1]) 3. Aufl., S. 118 (1920).
[2]) Abeggs Handbuch 4, II, 215 (1913).

In der ausgezeichneten Untersuchung von **Zintl** und **Meuwsen**[1]) sind, unabhängig vom Silber, folgende Werte abgeleitet:

$$Ag = 107{\cdot}880 \qquad Cl = 35{\cdot}457 \qquad Na = 22{\cdot}9985$$

mit $N = 14{\cdot}008$. Mit $N = 14{\cdot}009$ würde folgen

$$Ag = 107{\cdot}882 \qquad Cl = 35{\cdot}458 \qquad Na = 22{\cdot}999.$$

Ich selber[2]) habe als wahrscheinlichsten Wert für N aus der normalen Dichte für N Gas

$$N = 14{\cdot}008$$

gefunden.

Einige moderne und sehr genaue Resultate [z. B. die Analyse von SN von **Burt** und **Usher**[3])] scheinen für $N = 14{\cdot}009$ zu sprechen. Eine Entscheidung wird erst möglich sein nach gründlicher Neuberechnung sämtlicher physiko-chemischen und modern-chemischen Resultaten für den Stickstoff.

Eine neue Revision der N-Dichte ist in meinem Laboratorium im Gang.

Zusammenfassung.

Die gründliche Kritik und Neuberechnung sämtlicher physiko-chemischer und modern-chemischer Resultate, die als Präzisionsmessungen betrachtet werden können, hat zu folgenden Atomgewichtswerten, auf den Sauerstoff direkt bezogen, geführt:

Wasserstoff	H	$= 1{\cdot}00777$
Chlor	Cl	$= 35{\cdot}458$
Brom	Br	$= 79{\cdot}918$

Diese Werte stimmen genügend[4]) mit den auf rein chemischem Weg abgeleiteten und lassen den Schluss ziehen, dass die Unstimmigkeiten zwischen rein-chemische und physiko-chemische Werte nicht vorhanden sind. Dieser Schluss ist nun möglich gewesen, nachdem die genaueren Werte für die Dichte sowie für die Kompressibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff neulich bekannt geworden sind. Die rein physiko-chemischen erhalten noch

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **136**, 223 (1924).

[2]) Journ. Chim. Phys. **19**, 283 (1921).

[3]) Proc. Roy. Soc. A. **85**, 82 (1911).

[4]) Die Differenzen sind $^1/_{35500}$ für Chlor, $^1/_{40000}$ für Brom und liegen in den Grenzen der Genauigkeit, die den physiko-chemischen und chemischen Methoden zu erteilen ist. Da aber in beiden Fällen das Vorzeichen dasselbe ist, ist wohl eine kleine Erhöhung in den Atomgewichten des Silbers als wahrscheinlich anzunehmen.

eine kräftige Stütze in den nach modern-chemischen Methoden bestimmte Werte.

Damit würde das Atomgewicht des Silbers nicht niedriger als 107·880, wie Richards und Baxter gefunden und Guye verlangt haben, sondern im Gegenteil etwas höher und zwar

$$Ag = 107{\cdot}882.$$

Eins ist dabei mit grosser Sicherheit festgestellt, nämlich dass die zweite Dezimalstelle für Silber nicht verschieden von 8 sein kann. Dieser Schluss scheint durch die jetzt in Hönigschmids Laboratorium in Gang befindliche Umwandlung $Ba(ClO_4)_2 : BaCl_2 : 2\,AgCl$ bestätigt zu werden.

Madrid, Laboratorio de Investigociones fisicas.
November 1924.

Die thermische Ausdehnung einiger Alkalimetallhalogenide bei tiefen Temperaturen.

Von

Fr. A. Henglein.

(Nach Versuchen von Frl. Dipl.-Ing. H. Krüger, Herrn Dipl.-Ing. H. Wiens und Herrn Dipl.-Ing. G. Hähnel.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 24.)

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über gesetzmässige Raumerfüllung in Kristallen[1]) war es uns von Belang, festzustellen, inwieweit die Raumerfüllung der kristallisierten Alkalimetallhalogenide durch die Temperatur beeinflusst wird. Die Beantwortung dieser Frage ist der Zweck der nachstehenden Arbeit.

A. Experimenteller Teil.

Die experimentellen Untersuchungen erstreckten sich auf Dichtebestimmungen bei — 184°, — 79° und 0° C., aus denen die Ausdehnungskoeffizienten berechnet werden können. Die Dichten ermittelten wir nach zwei Methoden: 1. durch Flüssigkeitsverdrängung (Pyknometermethode), 2. durch Gasverdrängung (Volumenometer).

I. Dichtebestimmungen bei 0° und — 79° C. nach der Pyknometermethode.

(Nach Versuchen von Frl. Dipl.-Ing. Hedwig Krüger.)

1. Apparatur.

Das spez. Gewicht wurde durch Verdrängung von Äther oder Toluol bestimmt. Um Messfehler möglichst auszuschalten, wurde mit

[1]) F. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 77 (1921); **126**, 227 (1923); Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 5 (1924).

grossen Substanzmengen gearbeitet; das Volumen des verwendeten Salzes betrug im Durchschnitt 12 ccm. Die verwendeten Salze waren analysenreine Kahlbaumsche Präparate. Die Bestimmungen wurden ausgeführt: α) Mit fein gepulverten und sorgfältig getrockneten Substanzen, die aus wässeriger Lösung kristallisiert waren, β) mit Stoffen in geschmolzenem Zustand[1]).

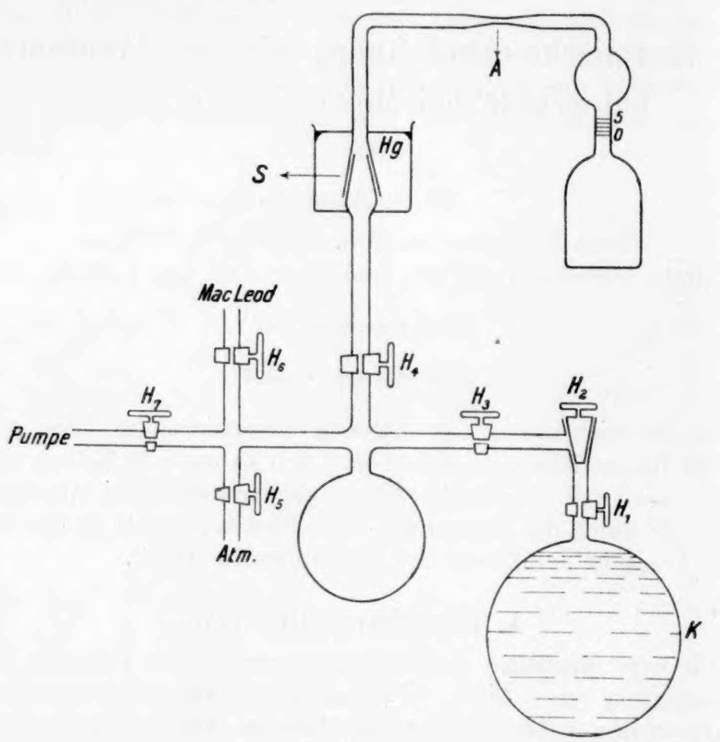


Fig. 1.

Der Äther wurde wie folgt gereinigt: Schütteln mit konzentrierter H_2SO_4, Waschen mit Wasser, Behandeln mit alkalischer Permanganatlösung, Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium, Trocknen über Natrium nach Destillation, nochmaliges Destillieren und Trocknen über Natrium. Das Toluol wurde zur Entfernung des Thiotolens mit konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt, bis die Farbreaktion mit Phenantrenchinon ausblieb, darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und zweimal über Natrium destilliert.

[1]) Je nach Herkunft der Salze ergeben sich verschiedene Werte für das spez. Gewicht.

Das Pyknometer trug eine Einteilung durch mehrere Teilstriche (Fig. 1); die obere Kugel dient zum Aufnehmen der Flüssigkeit beim Erwärmen von der Messtemperatur auf Zimmertemperatur. Die Eichung geschah durch Auswägung mit Wasser[1]. Zuerst wurde das Volumen des bis zu bestimmten Marken aufgefüllten Kölbchens bestimmt; aus der Differenz je zweier Volumina wurden die einem Teilstrich = 1 mm entsprechenden Volumina berechnet und hieraus das Volumen bei den Marken 0·0 und 5·0. Die drei benutzten Kölbchen hatten ein Volumen von rund 28, 29 und 34 ccm; z. B. entsprach beim ersten Kölbchen einem mm ein Volumen von 0·0123 ccm; da auf $^2/_{10}$ mm genau abgelesen werden konnte, betrug der Ablesungsfehler des Volumens höchstens 0·003 ccm, was 0·1 $^0/_{00}$ des Gesamtvolumens und 0·3 $^0/_{00}$ bei eingefüllter Substanz ausmacht. Das Volumen bei — 79° C. wurde unter Zugrundelegung eines mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Glas von 0·000025 berechnet. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte für die Dichten des Äthers mit denen von Taylor Smith (Tabelle 1) spricht für die Richtigkeit. Als Kältebäder wurden Eiswasser und eine CO_2-Toluolmischung in versilbertem Dewargefäss benutzt. Das Pyknometer musste vor der Ablesung schnell herausgehoben werden, was bei ein und derselben Messung sechsmal wiederholt wurde, um Ablesefehler durch Erwärmung auszuschalten. Die Temperatur war bei — 79° auf ± 0·1° konstant und wurde mittels eines Dampfdruckthermometers gemessen. Die Einstellung des Pyknometers war spätestens nach 30 Minuten konstant, nach weiteren 15 Minuten wurde das Pyknometer zur Ablesung herausgenommen.

Bei der Füllung des Pyknometers wurde der vollständigen Entfernung äusserlich anhaftender Luft (zwischen Salz und Flüssigkeit) besondere Sorgfalt gewidmet. Dies wurde bei den Versuchen mit Äther und Toluol auf zwei verschiedenen Wegen erreicht.

Die Füllung des Pyknometers mit Äther geschah in der in Fig. 1 dargestellten Apparatur. Das Pyknometer wurde oberhalb der Kugel abgeschnitten, leer gewogen, hierauf mit Salz gefüllt, wieder gewogen und an den Schliffteil *S* mit Abschmelzstelle *A* angeschmolzen. Die ganze Apparatur wurde auf ein Vakuum von etwa 0·001 mm *Hg* gebracht, um eventuell Feuchtigkeit wegzunehmen; sodann wurde das Pyknometer mit Schliffmantel gewogen. Der Äther befand sich im Kolben *K*, aus dem die Luft vorher durch Absaugen von Äther verdrängt war. Nachdem in der Apparatur hohes Vakuum hergestellt

[1] Umrechnungsfaktoren nach Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen I, 51 (1923).

war, wurde aus *K* Äther in das Pyknometer kondensiert; hierbei befand sich das Pyknometer in einem Bad, das ungefähr bereits die Messtemperatur hatte. War das Pyknometer bis zu den Marken gefüllt und ungefähr eingestellt, so wurde durch H_5 trockene Luft in die Apparatur eingelassen und alsdann abgeschmolzen. In dieser Weise gelang die Einfüllung des Äthers vollkommen fettfrei unter Vermeidung von Luftbläschen; durch das Abschmelzen war ein Verdunsten des Äthers beim Wiegen unmöglich. Nach Ablesen des Volumens im eigentlichen Kältebad wurden Pyknometer und Schliffteil gewogen.

Tabelle 1.

Nr.	p	v	s	Bemerkungen
		Äther bei 0° C.		
1	20·2233	27·4798	0·73593	Taylor Smith: 0·73629
2	20·2530	27·4798	0·73701	(Physik. Ber. Heft 15, 1923)
			0·73647	
3	21·0374	28·5624	0·73655	
			0·73651	
		Äther bei — 78·7° C.		
1	22·4926	27·4250	0·82014	Taylor Smith: 0·82030
2	22·4881	27·4250	0·81998	
			0·82006	
		Toluol bei 0° C.		
1	25·2490	28·5474	0·88442	Baxter: 0·88477
2	24·8309	28·0672	0·88470	bezw. 0·88428
3	24·8846	28·1284	0·88466	Amer. Chem. Soc. **38**, 259 (1916)
4	29·7718	33·6523	0·88468	Timmermanns: 0·8845
			0·88462	(Landolt-Börnstein-Roth-Tab.)
		Toluol bei — 78·8° C.		
1	32·2370	33·6520	0·95794	78·6 } — t° C.
2	26·8290	28·0020	0·95810	78·8 } — t° C.
3	26·8721	28·0446	0·95816	78·9 } — t° C.
4	32·2074	33·6114	0·95822	79·0 } — t° C.

Für Toluol eignet sich diese Versuchsanordnung nicht, da es infolge seines niederen Dampfdruckes bei Zimmertemperatur zu langsam überdestilliert. Es wurde über der Kugel des Pyknometers der Schliffmantel unmittelbar angesetzt und das Toluol mit einem Trichter eingefüllt; die Luft wurde durch Abpumpen am Schliffkern unter gleich-

zeitiger Erwärmung entfernt. Nach einer zunächst vorläufigen Einstellung wurde das Pyknometer durch einen zweiten passenden, verschlossenen Schliffkern abgeschlossen. Das Pyknometer mit dem zweiten Schliffkern wird leer gewogen, sodann mit der Salzfüllung und schliesslich mit der Toluolfüllung.

2. Messungsergebnisse.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. Das spez. Gewicht wurde berechnet:

$$s_{\text{Salz}} = \frac{p_{\text{Salz}}}{v_k - \frac{p_{\text{Äther}}}{s_{\text{Äther}}}},$$

wobei:

s_{Salz} = spez. Gewicht des Salzes,
p_{Salz} = abs. Gewicht des Salzes,
v_k = Volumen des Pyknometers,
$s_{\text{Äther}}$ = spez. Gewicht des Äthers,
$p_{\text{Äther}}$ = abs. Gewicht des Äthers.

Der Ausdehnungskoeffizient α ergibt sich nach der Formel:

$$\frac{s_t - s_0}{s_t \cdot t} = \alpha,$$

worin:

s_0 = spez. Gewicht des Salzes bei 0°,
s_t = spez. Gewicht des Salzes bei t°,
t = Temperaturdifferenz von 0° — t°.

Aus den Messungen folgt, dass gleiche Ergebnisse sowohl bei Äther als auch bei Toluol erzielt wurden. Die Dichtebestimmungen bei den Salzproben gleicher Herkunft[1] (z. B. Nr. 1a bis g Tabelle 3) stimmen auf ± 0·05 % überein. Die aus wässeriger Lösung kristallisierten Stoffe haben ein geringeres spez. Gewicht, als die geschmolzenen Salze (Tabellen 2 und 5), was Einschlüssen von Luft und eventuell Mutterlauge zuzuschreiben ist. Die höheren Dichten der geschmolzenen Salze sind zweifellos die richtigen. Jedoch sind die Ausdehnungskoeffizienten[2] bei beiden Salzen die gleichen. Da die Salze durch die Schmelze leicht Zersetzung erleiden ($NaBr$, NaJ, KJ), bestimmten wir daher zunächst hauptsächlich von kristallisierten Stoffen die Dichten. Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung der ermittelten Ausdehnungskoeffizienten.

[1] Das heisst die Salze waren aus ein und derselben Lösung auskristallisiert, bzw. ein und derselben Schmelze entnommen.

[2] 0·05 % Abweichung im spez. Gewicht bedingen etwa 4 % Abweichung im Ausdehnungskoeffizienten, da die Differenz $s_t - s_0$ klein ist.

Tabelle 2.

NaCl.

Nr.	Herkunft	Messflüssigkeit	$-t^{\circ}$ C.	p_{Salz}	$p_{Fl.}$	v_K	$s_{-79^{\circ}C.}$	$s_{0^{\circ}C.}$
1 a)	krist.	Äther	78·7	25·8749	13·5934	28·4774	2·1742	—
b)	„	„	78·7	25·5372	13·7334	28·4811	2·1762	—
c)	„	„	78·7	22·5400	14·8807	28·5071	2·1753	—
d)	„	„	0·0	27·8736	11·5027	28·5450	—	2·1562
e)	„	Toluol	0·0	30·5246	17·2912	33·6888	—	2·1584
f)	„	„	78·7	30·5246	18·7949	33·6412	2·1767	—
							2·1756	2·1572
							$\alpha \cdot 10^6 = 107 \pm 2$	
2 a)	krist.	Toluol	0·0	26·7058	18·8685	33·6862	—	2·1612
b)	„	„	0·0	22·7495	15·5493	28·1047	—	2·1610
c)	„	„	79·0	22·7495	16·8589	28·0295	2·1801	—
d)	„	„	0·0	28·1789	18·2538	33·6739	—	2·1610
e)	„	„	78·9	28·1789	19·8234	33·6183	2·1795	—
							2·1798	2·1611
							$\alpha \cdot 10^6 = 108{\cdot}5 \pm 1{\cdot}5$	
3 a)	geschm.	Toluol	0·0	20·2820	21·5041	33·6671	—	2·1673
b)	„	„	78·9	20·2820	23·3189	33·6156	2·1861	—
							$\alpha \cdot 10^6 = 109$	

Tabelle 3.

NaBr.

Nr.	Herkunft	Messflüssigkeit	$-t^{\circ}$ C.	p_{Salz}	$p_{Fl.}$	v_K	$s_{-79^{\circ}C.}$	$s_{0^{\circ}C.}$
1 a)	krist.	Äther	78·8	30·5074	15·5922	28·4872	3·2200	—
b)	„	„	78·7	28·8188	16·0291	28·4960	3·2203	—
c)	„	„	78·6	31·2617	15·3980	28·4960	3·2168	—
d)	„	Toluol	0·0	30·1522	21·4097	33·6536	—	3·1901
e)	„	„	78·8	30·1522	23·2594	33·6480	3·2175	—
f)	„	„	0·0	21·1769	18·9656	28·0797	—	3·1892
g)	„	„	78·9	21·1769	20·5405	28·0156	3·2173	—
							3·2184	3·1897
							$\alpha \cdot 10^6 = 113 \pm 2$	

Tabelle 4.

NaJ.

Nr.	Herkunft	Messflüssigkeit	$-t^{0}$ C.	p_{Salz}	$p_{Fl.}$	v_K	$s_{-79^{\circ}C.}$	$s_{0^{\circ}C.}$
1a)	krist.	Toluol	0·0	43·8442	19·2264	33·6956	—	3·6654
b)	"	"	0·0	43·2885	14·4205	28·1084	—	3·6664
c)	"	"	78·8	43·2885	15·6338	28·0083	3·7029	—
d)	"	"	0·0	41·0750	19·8921	33·6902	—	3·6662
							3·7029	3·6660
							$\alpha \cdot 10^6 = 126{\cdot}5 \pm 1{\cdot}5$	
2a)	krist.	Toluol	0·0	39·1526	20·3587	33·6807	—	3·6705
b)	"	"	78·8	39·1526	22·0797	33·6021	3·7088	—
c)	"	"	0·0	38·7054	15·5147	28·0860	—	3·6694
d)	"	"	78·8	38·7054	16·8578	28·0396	3·7056	—
							3·7072	3·6700
							$\alpha \cdot 10^6 = 127 \pm 2$	

Tabelle 5.

KCl.

Nr.	Herkunft	Messflüssigkeit	$-t^{0}$ C.	p_{Salz}	$p_{Fl.}$	v_K	$s_{-79^{\circ}C.}$	$s_{0^{\circ}C.}$
1a)	krist.	Äther	78·6	26·6320	12·4339	28·5015	1·9966	—
b)	"	"	78·8	26·1193	12·6234	28·4748	1·9966	—
c)	"	"	78·8	26·9430	12·2862	28·4698	1·9975	—
d)	"	Toluol	0·0	24·7191	14·2191	28·5487	—	1·9815
e)	"	"	78·6	24·7191	15·4019	28·4575	1·9967	—
f)	"	"	0·0	30·2870	16·2980	33·7091	—	1·9815
							1·9969	1·9815
							$\alpha \cdot 10^6 = 98{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$	
2a)	krist.	Toluol	0·0	23·1462	14·5228	28·0697	—	1·9862
b)	"	"	0·0	25·7404	18·3286	33·6835	—	1·9855
c)	"	"	78·7	25·7404	19·8864	33·6224	2·0007	—
d)	"	"	0·0	23·8629	14·2022	28·0760	—	1·9850
e)	"	"	78·8	23·8629	15·4602	28·0608	2·0011	—
							2·0009	1·9856
							$\alpha \cdot 10^6 = 98{\cdot}2 \pm 0{\cdot}5$	
3a)	geschm.	Toluol	0·0	16·0116	17·7502	28·1072	—	1·9910
b)	"	"	78·9	16·0116	19·2139	28·0334	2·0064	—
							$\alpha \cdot 10^6 = 98{\cdot}5$	

Tabelle 6.

KBr.

Nr.	Herkunft	Messflüssigkeit	$-t^\circ$ C.	p_{Salz}	$p_{Fl.}$	v_K	$s_{-79^\circ C.}$	$s_{0^\circ C.}$
1 a)	krist.	Äther	78·6	39·5322	11·6335	28·4860	2·7646	—
b)	„	„	78·8	36·7168	12·4764	28·4859	2·7663	—
c)	„	„	78·6	38·7675	11·8404	28·4600	2·7649	—
d)	„	„	78·7	36·3154	12·5854	28·4785	2·7655	—
e)	„	Toluol	0·0	42·1820	16·1846	33·6793	—	2·7420
f)	„	„	78·8	—	17·6047	33·6237	2·7662	—
g)	„	„	0·0	28·2522	15·7220	28·0772	—	2·7416
h)	„	„	78·8	28·2522	17·0782	28·0459	2·7641	—
							2·7653	2·7418
							$\alpha \cdot 10^6 = 108 \pm 2$	
2 a)	krist.	Äther	0·0	23·5639	17·2832	28·1084	—	2·7493
b)	„	„	79·0	23·5639	18·7261	28·0407	2·7729	—
							$\alpha \cdot 10^6 = 108$	

Tabelle 7.

KJ.

Nr.	Herkunft	Messflüssigkeit	$-t^\circ$ C.	p_{Salz}	$p_{Fl.}$	v_K	$s_{-79^\circ C.}$	$s_{0^\circ C.}$
1 a)	krist.	Toluol	0·0	45·5714	16·8110	33·6739	—	3·1064
b)	„	„	78·8	45·5714	18·2757	33·6129	3·1347	—
							$\alpha \cdot 10^6 = 114·5$	
2 a)	krist.	Toluol	0·0	37·4608	19·2222	33·7024	—	3·1287
b)	„	„	79·0	37·4608	20·8328	33·6047	3·1575	—
c)	„	„	0·0	35·3039	14.8900	28·1184	—	3·1285
d)	„	„	79·0	35·3039	16·1179	28·0557	3·1574	—
e)	„	„	0·0	38·2386	19·9881	33·6915	—	3·1281
f)	„	„	78·8	38·2386	20·5762	33·5899	3.1567	—
							3·1572	3·1284
							$\alpha \cdot 10^6 = 115·5 \pm 2$	

Tabelle 8.

Kubischer Ausdehnungskoeffizient zwischen — 79° und 0° C.

	Cl'	*Br'*	*J'*
Na˙	0·000108	0·000113	0·000127
K˙	0·0000982	0·000108	0·000115

Mittels diesen Ausdehnungskoeffizienten und den von Baxter gemessenen Dichten bei 0° C. lassen sich die Dichten der geschmolzenen Salze bei — 79° C. berechnen.

Tabelle 9.

	$s_{0°C.}$ (Baxter)	$s_{-79°C.}$ (ber.)	$s_{-79°C.}$ (eig. Messungen)
NaCl	2.168_1	2.186_7	2.186_1
KCl	1.992_0	2.007_6	2.006_4
NaBr	3.213_0	3.241_9	—
KBr	2.756_2	2.780_0	—
NaJ	3.657 ± 0.008	3.694 ± 0.008	—
KJ	3.132_5	3.161_3	—

II. Dichtebestimmungen bei 0°, — 79° und — 184° C. mittels Volumenometer.

(Nach Versuchen der Herren Dipl.-Ing. Wiens und Dipl.-Ing. Hähnel).

1. Beschreibung der Apparatur.

Bereits vor zwei Jahren beschrieben wir ein Gasvolumenometer[1]) zur Dichtebestimmung fester Stoffe bei Zimmertemperatur; der Apparat arbeitet mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0.5\,\%$, wenn etwa 1 g Substanz angewandt werden. Dasselbe Prinzip, nämlich Messung eines Volumens durch Gasverdrängung, lässt sich bei geeigneter Versuchsanordnung auch bei tiefen Temperaturen anwenden. Um Dichtemessungen mit mindestens $0.1\,\%$ Genauigkeit ausführen zu können, benutzten wir folgende Apparatur:

Auf einem 2 m hohen, fest stehenden Brett ist ein doppelschenkliges Manometerrohr (7 mm Durchmesser) befestigt, unten mit Ansatz zum Anbringen einer Nivellierbirne. Das rechte Manometerrohr ist 1.70 m lang und endigt oben in ein T-Stück; das eine Ende führt zu einer Hochvakuumpumpe und wird nach Herstellung eines Hochvakuums abgeschmolzen, das andere führt zu einem Mac-Leod-Apparat zur ständigen Kontrolle des Vakuums. Der linke Schenkel ist 80 cm hoch und endigt in eine Kapillarröhre mit zwei T-Stücken und Kapillarschliff. An dem einen T-Stück sitzt das Glasgefäss *C* mit etwa 30 ccm Inhalt. Der Kern des Schliffes sitzt mittels eines Kapillarstücks und dem Hahn H_2 an dem Glasgefäss *V*; dieses hat oben

[1]) F. A. Henglein und R. Roth, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **126**, 227 (1922).

seitlich eine Öffnung (5 mm Durchmesser) und ist durch einen eingeschliffenen 4 cm langen Stöpsel verschliessbar. An dem linken Manometerrohr befindet sich kurz vor Beginn des Kapillarstücks eine Marke *M* (feiner schwarzer Strich auf weissem Grunde) zum Einstellen von Drucken im Manometer auf konstantes Volumen. Die Drucke werden

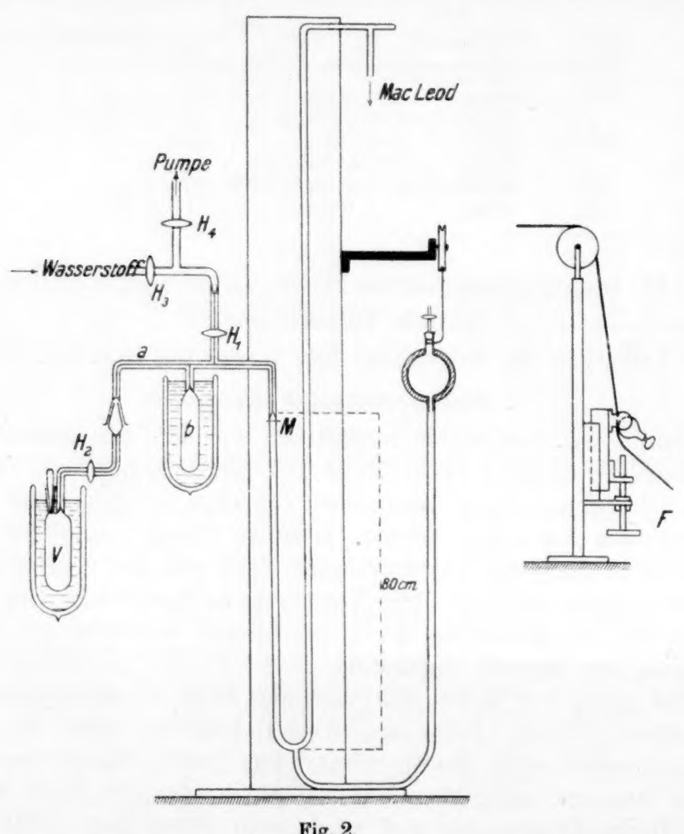


Fig. 2.

mittels eines Kathetometers abgelesen, das in etwa $1^1/_2$ m Entfernung auf einem Tisch steht. Unmittelbar daneben befindet sich die Feineinstellvorrichtung *F*, ein Holzschlitten, der durch eine Schraube beweglich ist. An dem Holzschlitten ist die 3 m lange Schnur befestigt, die über zwei Rollen zur Nivellierbirne des Manometers läuft. Infolge dieser Anordnung ist es möglich, mit der rechten Hand den Quecksilbermeniskus auf die Marke *M* einzustellen, während gleichzeitig die linke Hand das Kathetometerrohr verschiebt. Um das Haften des

Quecksilbers an den Wandungen zu verhindern, ist am Holzgestell ein elektrischer Klopfer (Wagn. Hammer) angebracht, der ebenfalls vom Platz des Kathetometers aus in Tätigkeit gesetzt werden kann. Die Nivellierbirne ist mit destilliertem Quecksilber gefüllt und wird durch einen Gummistopfen mit Hahn verschlossen; sie ist in Watte und Filz eingepackt, um Temperaturschwankungen zu vermeiden. Besondere Sorgfalt ist darauf gewandt, das Kapillarkreuzstück von H_2 nach H_1 und Marke M möglichst klein zu gestalten.

Der Apparat wirkt in folgender Weise:

In V (bis H_2) mit der Temperatur T_V herrsche der Druck p_1, in b und $a = Z$ sei bei der Temperatur T_Z (Zimmertemperatur) der Druck p_2. Wird der Hahn H_2 geöffnet, so stellt sich der Druck p_3 ein und es gilt:

$$\frac{V \cdot p_1}{T_V} + \frac{Z \cdot p_2}{T_Z} = \frac{V \cdot p_3}{T_V} + \frac{Z \cdot p_3}{T_Z},$$

$$V = Z \frac{T_V}{T_Z} \left(\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_3} \right).$$

Ist Z bekannt, so kann aus den gemessenen Grössen p_1, p_2, p_3 und T_V, T_Z das Volumen V berechnet werden. Wird V alsdann mit g Gramm Salz gefüllt, das den Raum V_1 einnimmt, so beträgt das Gasvolumen

$$V_2 = V - V_1$$

und es ist

$$V_2 = Z \cdot \frac{T_{V_2}}{T_Z} \left(\frac{p'_3 - p'_2}{p'_1 - p'_3} \right),$$

wobei p'_1 usw. die nunmehr gemessenen Drucke sind.

V_1 kann somit berechnet werden und hieraus das spez. Gewicht

$$s = \frac{g}{V_1}.$$

Da V_1 aus einer Differenz zweier Volumina berechnet wird, müssen diese sehr genau bestimmt, d. h. Temperatur und Drucke müssen genau ermittelt werden. Um T_Z möglichst definiert zu haben, ist b in ein grosses Dewargefäss mit Wasser gebracht; a befindet sich im Arbeitsraum, weshalb auf gleichmässige Temperatur desselben während mehrerer Stunden grosser Wert gelegt wurde. Die Temperaturen von $a + b = Z$ sind dann praktisch gleich. Da der Beobachter über $1^1/_2$ m vom Manometer entfernt ist, ist Erwärmung durch diesen ausgeschlossen. Die Konstanz der Temperatur wird durch ein Thermometer am Kreuzstück kontrolliert. T_V wird durch ein Sauerstoff- bzw.

Kohlensäuredampfdruckthermometer gemessen, die auf mindestens 0·1° genau anzeigen; V befindet sich in einem Dewargefäss mit der Badflüssigkeit.

Es ist zu bedenken, dass das Volumen V (bis Hahn H_2) nicht vollkommen die Temperatur T_V hat, sondern das aus dem Thermostaten herausragende Stück der Kapillare bis $H_2 = 0{\cdot}09$ ccm hat eine höhere Temperatur T_Y. Da aber das spez. Gewicht aus der Differenz zweier Volumina gemessen wird, hebt sich der hierdurch verursachte Fehler heraus, wie folgende Rechnung zeigt:

Es sei

$$V' + x = V \quad \text{und} \quad V_2' + x = V_2:$$

V' und V_2' haben die Temperaturen T_V, x habe T_Y; dann gilt

$$1. \quad V' + x \cdot \frac{T_V}{T_Y} = Z \cdot \frac{T_V}{T_Z} \left(\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_3} \right),$$

$$2. \quad V_2' + x \cdot \frac{T_V}{T_Y} = Z \cdot \frac{T_V}{T_Z} \left(\frac{p_3' - p_2'}{p_1' - p_3'} \right).$$

Die Differenzen $p_3 - p_2$ und $p_1 - p_3$ sind auf 0·05 % genau, so dass die Quotienten $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_3}$ eine Genauigkeit von 0·1 % besitzen. Mit derselben Genauigkeit sind auch die Volumina V und V_2 bestimmt; wählt man die Salzmenge derartig, dass V_2 etwa die Hälfte von V wird, so ist auch V_1 und damit das spez. Gewicht auf ± 0·1 % genau. Bei mehreren Messungen wird durch Mittelnehmen diese Genauigkeit noch erhöht (± 0·05 %).

Unbekannt ist noch die Grösse $Z = a + b$. Sie wird durch Eichung der Apparatur mittels eines Salzes von genau bekannter Dichte ermittelt, wobei $T_V = T_Z$.

$$1. \quad Z = \frac{V}{Q}, \quad \text{wobei} \quad Q = \frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_3};$$

$$2. \quad Z = \frac{V_2}{Q'}, \quad \text{wobei} \quad Q' = \frac{p_3' - p_2'}{p_1' - p_3'}.$$

$$3. \quad Z(Q - Q') = \frac{g}{s}$$

s = spez. Gewicht des Salzes bei T_Z. Sorgt man dafür, dass T_V vollkommen $= T_Z$ ist, dann gehen die Temperaturen nicht in die Gleichung ein und Z ist nur von der Differenz $Q - Q'$ abhängig, sowie von der Genauigkeit von s.

2. Eichung und Prüfung der Apparatur.

Die Eichung der Apparatur geschah mit Kaliumchlorid in geschmolzenem Zustand, dessen Dichten bei 0° und 25° C. Baxter mit einer Genauigkeit von 0·06 % ermittelte. Als Messgas wurde Wasserstoff genommen; aus einer Bombe gelangte dieser über glühenden Platinasbest in eine Flasche mit konzentrierter H_2SO_4, von da über Natronkalk, Chlorcalcium und P_2O_5 durch H_3 in die Apparatur. Die Trocknung der Apparatur erfolgte durch H_1 und H_4 mittels Volmerscher Vakuumpumpe.

Tabelle 10.

a) Leervolumen.

p_1	p_2	p_3	$T_V = T_Z$	Q
744·5	0·0	341.1	295·1	0·8456
695·5	174·1	413·3	295·1	0·8476
729·7	145·3	413·3	295·1	0·8470
718·2	0·0	328·9	295·1	0·8448
				0·8462
700·1	132·2	392·4	294·0	0·8456
731·9	130·5	406·2	294·0	0·8465
				0·8460

$Q = 0·8461$

b) Volumen mit KCl.

$g = 30·009$; $s_{21 \cdot 2} = 1·9878$.

p'_1	p'_2	p'_3	$T_V = T_Z$	Q'
576·1	132·5	263·1	294·8	0·4172
715·0	154·8	319·7	294·8	0·4172
684·1	106·8	276·5	294·8	0·4163
745·4	111·7	298·0	294·8	0·4164
				0·4168
670·2	135·1	292·5	294·0	0·4167
748·0	139·9	318·9	294·0	0·4172
696·6	132·5	298·3	294·0	0·4163
645·9	0·1	189·7	294·0	0·4161
				0·4166

$Q' = 0·4167$

$Q - Q' = 0·4294$

$Z = 35·15_7$ ccm

$V = 29·74_7$ „

In Tabelle 10 wurden die Ergebnisse der Eichung mit Kaliumchlorid mitgeteilt. Die Drucke verstehen sich in mm Hg und sind auf 0° und norm. Breite reduziert. Mit den ermittelten Werten von Z und V wurden die Dichten einiger andrer Alkalihalogenide im geschmolzenen Zustand bestimmt;

$$s = \frac{g}{Z(Q - Q')}; \quad Z = 35{\cdot}15_7; \quad Q = 0{\cdot}8461.$$

Tabelle 11.

p'_1	p'_2	p'_3	$T_V = T_Z$	Q'
Natriumchlorid. a) $g = 23{\cdot}804$ g.				
575·4	0·0	200·0	295·5	0·5327
694·3	171·3	353·2	295·5	0·5333
		$s_{22\cdot3} = 2{\cdot}162_4$		0·5330
Natriumchlorid. b) $g = 29{\cdot}924$ g.				
676·5	151·5	315·1	294·0	0·4527
715·4	149·7	325·9	294·0	0·4524
707·0	137·7	315·0	294·0	0·4523
		$s_{20\cdot8} = 2{\cdot}162_6$		0·4525
Kaliumbromid. $g = 27{\cdot}949$ g.				
597·8	131·7	298·5	294·0	0·5573
669·0	131·2	323·6	294·0	0·5570
720·5	151·3	354·9	294·0	0·5569
711·8	160·1	357·4	294·0	0·5567
110·4	684·0	478·8	294·0	0·5570
		$s_{20\cdot8} = 2{\cdot}749_5$		0·5570
Kaliumjodid. $g = 48{\cdot}446$ g.				
738·1	140·1	312·2	293·5	0·4041
661·7	131·1	283·9	293·5	0·4044
720·6	129·1	299·4	293·5	0·4043
752·2	136·3	313·5	293·5	0·4039
		$s_{20\cdot3} = 3{\cdot}118_0$		0·4042
Natriumbromid (enthielt 1·5% $NaCl$). $g = 45{\cdot}986$ g.				
692·3	130·2	300·8	294·1	0·4358
673·8	136·2	299·2	294·1	0·4351
674·0	131·8	296·2	294·1	0·4352
687·8	151·5	314·0	294·1	0·4347
		$s_{20\cdot9} = 3{\cdot}183_0$		0·4352

Unter Berücksichtigung von 1·5 % *NaCl*-Gehalt ergibt sich das spez. Gewicht von reinem *NaBr* bei 20·9° zu $3{\cdot}206_1$.

Tabelle 12.
Spez. Gewicht bei Zimmertemperatur.

	Eigene Messungen	Baxter
NaCl . .	$2{\cdot}162_6$	$2{\cdot}162_2$
KBr . .	$2{\cdot}749_5$	$2{\cdot}750_2$
KJ[1] . .	$3{\cdot}118_0$	$3{\cdot}124_9$
NaBr . .	$3{\cdot}206_1$	$3{\cdot}204_6$

Die in Tabelle 11 erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 12 mit den bei gleicher Temperatur bestimmten Dichten von Baxter zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut; die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Zur weiteren Prüfung der Apparatur war es von Belang, Dichtebestimmungen derselben Salze bei 0° C. auszuführen. Zunächst war das Volumen V bei 0° C. zu ermitteln. Aus der Volumenbestimmung bei 21·2° (Tabelle 10) ergab sich $V = 29{\cdot}74_7$ ccm; aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Glas = 0·0000258 berechnet sich $V_0 = 29{\cdot}72_9$, während unsere Messungen (Tabelle 13) $29{\cdot}73_4$ ergaben.

Die ermittelten Dichten stimmen mit den von Baxter bei 0° gemessenen Werten vortrefflich überein. Bei Kaliumjodid finden wir eine etwas geringere Dichte, die sich auch bei den Messungen bei Zimmertemperatur schon gezeigt hatte (Tabelle 12).

Tabelle 13.
$Z = 35{\cdot}15_7$ ccm.
a) Leervolumen bei 0° C.

p_1	p_2	p_3	T_V	T_Z	Q		V (ccm)
702·8	130·0	403·0	273·2	294·4	0·9106	0·9110	29·722
675·9	158·5	405·2	273·2	294·4	0·9113		
671·9	0·0	320·7	273·2	295·0	0·9132	0·9136	29·746
683·0	151·0	405·0	273·2	295·0	0·9137		
710·8	101·8	392·6	273·2	295·0	0·9139		

V (Mittel) = $29{\cdot}73_4$

[1]) Für *KJ* fanden wir auch bei 0° ein geringeres spez. Gewicht als Baxter.

b) Dichtebestimmungen bei 0° C.

p'_1	p'_2	p'_3	T_V	T_Z	Q'		V_2 (ccm)
Natriumchlorid. $g = 22{\cdot}722$ g.							
746·0	130·1	358·1	273·2	293·3	0·5878	0·5879	$19{\cdot}25_3$
646·3	109·4	308·2	273·2	293·3	0·5880		
$s_0 = 2{\cdot}167_7$							
Kaliumchlorid. $g = 28{\cdot}764$ g.							
703·8	159·0	332·9	273·2	294·4	0·4689	0·4689	$15{\cdot}29_8$
656·3	132·0	299·4	273·2	294·4	0·4690		
701·7	138·5	318·3	273·2	294·4	0·4690		
673·4	128·1	302·1	273·2	294·5	0·4686		
$s_0 = 1{\cdot}992_5$							
Natriumbromid. $g = 45{\cdot}986$ g. (1·5% $NaCl$-Gehalt.)							
725·8	148·4	332·7	273·2	294·0	0·4689	0·4690	$15{\cdot}31_9$
682·4	155·8	324·0	273·2	294·0	0·4693		
669·8	126·4	299·8	273·2	294·0	0·4687		
729·6	140·6	328·7	273·2	294·0	0·4692		
$s_0 = 3{\cdot}1908$							
Unter Berücksichtigung des $NaCl$-Gehaltes: $s_0 = 3{\cdot}213_9$.							
Kaliumbromid. $g = 42{\cdot}389$ g.							
682·8	216·2	358·9	273·2	295·0	0·4406	0·4408	$14{\cdot}35_2$
717·6	122·5	304·6	273·2	295·0	0·4409		
678·1	150·5	311·9	273·2	295·0	0·4407		
702·0	127·2	303·1	273·2	295·0	0·4410		
$s_0 = 2{\cdot}755_7$							
Natriumjodid. $g = 50{\cdot}918$. ($V = 29{\cdot}984$. $Z = 35{\cdot}157$.)							
710·9	142·9	330·2	273·2	294·1	0·4920	0·4920	16·067
677·8	135·3	314·2	273·2	294·1	0·4920		
729·6	132·2	329·2	273·2	294·1	0·4920		
709·3	123·3	316·5	273·2	294·1	0·4919		
$s_0 = 3{\cdot}658_7$							
Kaliumjodid. $g = 48{\cdot}446$ g.							
666·0	133·0	294·6	273·2	293·5	0·4351	0·4351	14·239
762·1	155·6	339·4	273·2	293·5	0·4348		
687·6	141·9	307·4	273·2	293·5	0·4353		
$s^0 = 3{\cdot}126_5$							

Tabelle 14.
Dichte bei 0°.

	Baxter	Eigene Messung
NaCl . .	$2{\cdot}168_1$	$2{\cdot}167_7$
NaBr . .	$3{\cdot}213_2$	$3{\cdot}213_9$
NaJ . .	$3{\cdot}657$	$3{\cdot}658_7$
KCl . .	$1{\cdot}992_0$	$1{\cdot}992_5$
KBr . .	$2{\cdot}756_2$	$2{\cdot}755_7$
KJ . . .	$3{\cdot}132_5$	$3{\cdot}126_5$

3. Messungen bei — 79° C.

Da bei — 79° C. es schwieriger ist, die Temperatur während der gesamten Messung konstant zu halten, wurde die Temperatur des CO_2-Toluolbades bei Ablesung des Druckes p_1 (T_1) und des Druckes p_3 (T_3) gemessen, und demgemäss ergibt sich die Formel:

$$\frac{V \cdot p_1}{T_1} + \frac{Z \cdot p_2}{T_2} = \frac{V \cdot p_3}{T_3} + \frac{Z \cdot p_3}{T_2},$$

wobei T_2 = Temperatur von Z und

$$V = Z \cdot \frac{p_3 - p_2}{T_3 \cdot p_1 - T_1 \cdot p_3} \cdot \frac{T_3 \cdot T_1}{T_2}.$$

Bei — 79° untersuchten wir zunächst, ob für die Messungen eine eventuelle Adsorption des Gases am Salz in Frage kommt. Es wurden daher verschiedene Mengen von Kaliumchlorid in das Volumenometer eingefüllt (Tabelle 15). In den erhaltenen Werten der Dichten zeigt sich jedoch kein Gang; innerhalb der Fehlergrenzen weichen sie nicht voneinander ab; der mittlere Wert für die Dichte von *KCl* bei — 79° ist $2{\cdot}008_6$ und stimmt mit dem Wert 2·007 in Tabelle 9 (I) gut überein.

Tabelle 15.
$Z = 35{\cdot}157$.
a) Bestimmung des Leervolumens bei — 79°.

p_1	p_2	p_3	T_1	T_2	T_3	V
654·3	124·9	421.9	$194{\cdot}3_5$	295·5	$194{\cdot}2_2$	29·589
623·5	139·2	411·1	$194{\cdot}4_7$	295·5	$194{\cdot}5_9$	29·584
617·8	118·0	398·6	$194{\cdot}6_2$	295·6	$194{\cdot}8_7$	29·567
						$V = 29{\cdot}580$

b) Messungen mit verschiedenen Mengen *KCl*.

p'_1	p'_2	p'_3	T_1	T_2	T_3	V_2
			$g = 23·919$ g			
693·9	140·2	379·7	194·2$_5$	294·6	194·1$_3$	17·687
683·3	124·3	365·9	194·2$_9$	294·6	194·2$_3$	17·658
681·8	136·5	372·2	194·3$_9$	294·6	194·3$_9$	17·661
			$s = 2·0081$			$V_2 = 17·669$
			$g = 19·088$ g			
715·9	136·5	405·4	194·3$_9$	294·2	194·3$_4$	20·118
751·0	135·4	420·6	194·4$_9$	294·2	194·5$_2$	20·046
690·8	125·3	387·4	194·5$_4$	294·2	194·7$_6$	20·056
651·1	118·8	365·4	194·7$_3$	294·2	194·8$_3$	20·072
			$s = 2·0078$			$V_2 = 20·073$
			$g = 12·569$ g			
761·2	121·6	442·0	194·6$_3$	294·4	194·7$_0$	23·318
731·2	109·1	420·6	194·6$_3$	294·4	194·6$_7$	23·300
684·1	120·7	402·8	194·6$_9$	294·4	194·7$_3$	23·306
710·4	112·7	412·4	194·6$_7$	294·4	194·7$_8$	23·362
			$s = 2·0082$			$V_2 = 23·321$
			$g = 26·275$ g			
587·9	104·8	305·6	194·9$_6$	295·3	195·0$_4$	16·504
672·9	153·3	370·0	194·2$_6$	295·3	194·4$_2$	16·533
679·7	137·1	363·0	194·1$_3$	295·3	194·0$_5$	16·494
703·2	125·4	366·2	194·2$_1$	295·4	194·2$_1$	16·517
			$s = 2·0104$			$V_2 = 16·512$

Tabelle 16.

p'_1	p'_2	p'_3	T_1	T_2	T_3	V_2
a) Natriumchlorid. $g = 31·273$ g. $V = 29·830$. $Z = 35·157$.						
710·4	133·0	362·9	194·2$_6$	290·9	194·3$_8$	15·521
723·9	117·3	358·8	194·5$_6$	290·9	194·7$_2$	15·537
706·4	111·7	349·0	194·5$_3$	292·1	194·7$_4$	15·526
			$s = 2·1866$			$V_2 = 15·528$
b) Natriumbromid. $g = 48·735$ g. $V = 29·830$. $Z = 35·157$.						
700·2	138·4	353·3	194·2$_4$	288·0	194·2$_6$	14·685
710·1	155·5	367·8	194·3$_2$	288·0	194·3$_2$	14·711
728·9	148·5	370·5	194·5$_0$	288·0	194·4$_6$	14·708
690·4	168·3	367·8	194·6$_2$	288·0	194·5$_6$	14·694
			$s = 3·2211$			$V_2 = 14·700$

Mit Berücksichtigung von 1·5% *NaCl*-Gehalt: $s = 3·2445$.

Tabelle 16 (Fortsetzung).

p'_1	p'_2	p'_3	T_1	T_2	T_3	V_2
c) Kaliumbromid. $g = 43{\cdot}630$ g. $V = 29{\cdot}830$. $Z = 35{\cdot}157$.						
671·4	126·7	331·5	193·9$_{3}$	291·2	193·9$_{7}$	14·106
744·4	143·0	369·0	194·2$_{2}$	291·2	194·7$_{7}$	14·078
711·4	130·6	349·1	194·4$_{3}$	291·2	194·7$_{7}$	14·133
739·3	130·4	359·1	194·7$_{4}$	291·2	194·8$_{2}$	14·135
751·7	151·2	377·1	194·8$_{0}$	291·3	194·9$_{6}$	14·166
			$s = 2{\cdot}7799$			$V_2 = 14{\cdot}135$
d) Natriumjodid. α) $g = 50{\cdot}918$ g. $V = 29{\cdot}871$. $Z = 35{\cdot}157$.						
773·0	126·5	390·5	194·6$_{4}$	293·1	194·6$_{7}$	16·112
663·6	127·6	346·4	194·6$_{0}$	293·1	194·5$_{4}$	16·105
689·4	117·0	350·6	194·8$_{0}$	293·1	194·8$_{8}$	16·104
			$s = 3{\cdot}6094$			$V_2 = 16{\cdot}107$
β) $g = 55{\cdot}062$ g. $V = 29{\cdot}839$. $Z = 35{\cdot}157$.						
750·3	144·3	380·9	194·2$_{2}$	293·0	194·1$_{5}$	14·932
674·8	124·3	339·3	194·2$_{9}$	293·0	194·4$_{2}$	14·927
705·1	99·3	336·2	194·2$_{8}$	293·0	194·7$_{7}$	14·967
730·7	122·0	359·6	194·6$_{1}$	293·0	194·6$_{1}$	14·942
679·2	124·1	340·9	194·6$_{6}$	293·0	194·7$_{7}$	14·956
			$s = 3{\cdot}6970$			$V_2 = 14{\cdot}945$
e) Kaliumjodid. α) $g = 45{\cdot}873$. $V = 29{\cdot}871$. $Z = 35{\cdot}157$.						
673·2	115·5	337·2	194·5$_{5}$	293·8	194·6$_{2}$	15·355
743·0	118·9	366·8	194·5$_{1}$	293·8	194·7$_{0}$	15·323
686·1	124·7	347·7	194·8$_{9}$	294·0	194·9$_{9}$	15·350
			$s = 3{\cdot}1576$			$V_2 = 15{\cdot}343$
β) $g = 47{\cdot}474$ g. $V = 29{\cdot}839$. $Z = 35{\cdot}157$.						
681·3	107·0	329·6	193·3$_{7}$	292·3	192·8$_{3}$	14·761
749·8	132·2	372·4	193·6$_{1}$	292·2	193·6$_{5}$	14·760
723·6	172·0	386·7	193·8$_{4}$	292·2	194·1$_{6}$	14·834
727·3	127·7	360·3	194·3$_{8}$	292·2	194·6$_{2}$	14·799
751·3	121·5	365·8	195·0$_{8}$	292·3	195·4$_{2}$	14·849
			$s = 3{\cdot}1570$			$V_2 = 14{\cdot}801$
γ) $g = 46{\cdot}970$ g. $V = 29{\cdot}830$. $Z = 35{\cdot}157$.						
754·4	115·3	363·0	194·3$_{5}$	289·5	194·1$_{6}$	14·951
707·6	129·7	353·9	194·4$_{6}$	289·4	194·5$_{6}$	14·964
739·5	132·8	367·8	194·7$_{5}$	289·4	194·8$_{2}$	14·951
713·6	150·0	368·4	194·8$_{8}$	289·4	194·8$_{8}$	14·976
			$s = 3{\cdot}1587$			$V_2 = 14{\cdot}960$

Tabelle 17.

Dichten bei — 79°.

	Experimentell gefunden	Ber. (Tabelle 9, Abschnitt I)
$NaCl$	$2{\cdot}186_6$	$2{\cdot}186_7$
KCl.	$2{\cdot}008_6$	$2{\cdot}007_6$
$NaBr$	$3{\cdot}244_5$	$3{\cdot}241_9$
KBr	$2{\cdot}779_9$	$2{\cdot}780_0$
NaJ.	$3{\cdot}698_2$	$3{\cdot}694 \pm 0{\cdot}008$
KJ	$3{\cdot}157_7$	$3{\cdot}161_3$

Tabelle 18.

Kubische Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und — 79° berechnet aus den volumetrisch gemessenen Dichten. (Tabelle 14 und Tabelle 17.)

	Cl'	Br'	J'
$Na^{\cdot}$ . .	0·000110	0·000119	0·000135
$K^{\cdot}$ . . .	0·000101	0·000110	0·000125

Durchschnittliche Genauigkeit: ± 4%.

Ein Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten in Tabelle 18 mit den in Tabelle 8 (Abschnitt I) erhaltenen Werten zeigt, dass die gasvolumetrisch bestimmten grösser sind, jedoch im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen. Nur bei Natrium- und Kaliumjodid sind die Abweichungen einige Prozente mehr.

4. Messungen bei — 184° C.

Bei den Messungen mit flüssiger Luft als Thermostatenbad wurde ebenfalls die unter 3. genannte Formel angewandt, obgleich die Konstanz des Bades besser war, wie bei Toluol-Kohlensäure. Da bei — 184° C. noch eher eine eventuelle Adsorption des Wasserstoffs an den Salzen erwartet werden konnte, als bei — 79° C., so wurden zunächst Versuche ausgeführt, wobei einmal die Gasdrucke, das andere Mal die Salzmenge variiert wurden.

Tabelle 19. Bestimmung des Leervolumens in flüssiger Luft. $Z = 35{\cdot}157$.

p_1	p_2	p_3	T_1	T_2	T_3	V
723·1	113·1	563·2	89·42	296·3	89·48	29·789
731·5	76·9	559·8	89·51	296·3	89·56	29·818
723·2	125·5	566·1	89·56	296·3	89·58	29·779
						$V = 29.795$

Tabelle 20. Messungen mit KCl bei $-184°$. ($V = 29{\cdot}795$.)

p'_1	p'_2	p'_3	T_1	T_2	T_3	V_2
a) Variation des Druckes.						
α) p_1 gross. $g = 30{\cdot}320$ g						
632·4	128·0	421·7	89·73	296·4	89·73	14·837
704·5	121·1	460·9	89·73	296·4	89·73	14·847
765·2	143·5	505·7	89·73	296·4	89·74	14·852
687·6	135·7	457·2	89·75	296·5	89·77	14·845
		$s = 2{\cdot}0281$				$V_2 = 14{\cdot}845$
β) p_1 klein. $g = 30{\cdot}320$ g						
144·3	696·7	376·0	89·81	294·1	89·84	14·869
104·2	656·3	336·0	89·83	294·2	89·85	14·838
119·3	739·6	379·8	89·86	294·7	89·88	14·810
105·0	759·1	379·5	89·89	294·8	89·89	14·824
		$s = 2{\cdot}0268$				$V_2 = 14{\cdot}835$
b) Variation der Salzmenge. $g = 13{\cdot}554$ g						
719·0	102·7	523·7	89·47	293·1	89·51	23·111
713·0	118·8	524·6	89·55	293·1	89·60	23·103
695·6	112·2	510·6	89·61	293·1	89·65	23·123
		$s = 2{\cdot}0281$				$V_2 = 23{\cdot}112$
$g = 19{\cdot}663$ g						
673·9	116·1	479·1	89·83	293·2	89·84	20·065
678·7	130·1	487·5	89·85	293·5	89·86	20·111
729·7	104·1	511·8	89·87	293·5	89·87	20·141
708·6	100·7	496·7	89·87	293·5	89·89	20·107
		$s = 2{\cdot}0294$				$V_2 = 20{\cdot}106$
$g = 25{\cdot}691$ g						
709·6	110·6	478·4	89·74	292·9	89·77	17·127
708·0	138·1	487·9	89·77	292·9	89·79	17·118
641·9	117·0	439·2	89·83	293·0	89·87	17·110
690·4	93·5	459·8	89·85	293·0	89·87	17·119
		$s = 2{\cdot}0266$				$V_2 = 17{\cdot}118$

Als Mittelwert ergibt sich aus den 5 Messungen: $2{\cdot}027_7$ für das spez. Gewicht von KCl bei -184° C.; die Abweichung des Mittelwertes von den Asolutwerten übersteigt in keinem Falle die Fehlergrenze $\pm 0{\cdot}05\,\%$.

Tabelle 21.

Messungen der Dichten der übrigen Alkalihalogenide bei -184° C.

p'_1	p'_2	p'_3	T_1	T_2	T_3	V_2
			a) Natriumchlorid. α) $g = 30{\cdot}070$ g			
695·1	126·4	462·4	89·95	292·8	89·99	16·161
632·7	119·8	487·3	89·99	292·8	90·00	16·177
720·7	98·8	471·7	90·00	292·8	90·00	16·183
			$s = 2{\cdot}2076$			$V_2 = 16{\cdot}174$
			β) $g = 31{\cdot}273$ g			
749·2	122·3	494·8	88·41	290·5	88·50	15·634
719·7	121·3	476·5	88·55	290·4	88·62	15·631
721·6	115·3	474·8	88·77	290·4	88·83	15·634
734·7	115·2	482·4	88·83	290·4	88·90	15·636
			$s = 2{\cdot}2084$			$V_2 = 15{\cdot}634$
			b) Natriumbromid. α) $g = 48{\cdot}001$ g			
653·4	105·2	423·9	90·18	292·7	90·17	15·043
750·2	102·8	479·1	90·17	292·8	90·17	15·030
698·5	105·8	450·5	90·18	292·8	90·17	15·054
687·4	112·5	447·2	90·17	292·8	90·17	15·062
			$s = 3{\cdot}2588$			$V_2 = 15{\cdot}047$
			(Bei Berücksichtigung von 1·5% $NaCl$: $s = 3{\cdot}2827$)			
			β) $g = 48{\cdot}735$ g			
729·3	131·1	475·0	90·20	289·0	90·22	14·830
738·9	113·2	472·8	90·23	289·0	90·24	14·829
699·8	130·9	457·7	90·30	288·9	90·31	14·828
699·5	128·1	456·4	90·32	289·2	90·32	14·827
			$s = 3{\cdot}2565$			$V_2 = 14{\cdot}829$
			(Bei Berücksichtigung von 1·5% $NaCl$: $s = 3{\cdot}2802$)			
			c) Kaliumbromid. α) $g = 23{\cdot}901$			
93·7	718·8	304·5	90·05	292·5	90·07	21·279
100·4	729·7	312·6	90·07	292·5	90·09	21·287
93·8	689·9	294·8	90·10	292·5	90·10	21·286
80·5	734·6	301·0	90·11	292·6	90·12	21·296
			$s = 2{\cdot}8093$			$V_2 = 21{\cdot}287$

Tabelle 21 (Fortsetzung).

p'_1	p'_2	p'_3	T_1	T_2	T_3	V_2
			β) $g = 41{\cdot}317$ g			
733·0	97·1	467·5	90·16	292·8	90·16	15·100
706·0	107·7	456·1	90·16	292·8	90·16	15·092
751·9	102·5	480·6	90·16	292·8	90·16	15·087
677·2	103·2	437·4	90·16	292·8	90·16	15·087
			$s = 2{\cdot}8101$			$V_2 = 15{\cdot}092$
			γ) $g = 43{\cdot}630$ g			
731·2	97·3	457·4	89·36	289·4	89·39	14·268
742·5	129·3	477·5	89·43	289·4	89·48	14·257
706·4	118·6	452·5	89·49	289·8	89·55	14·269
709·7	113·8	452·1	89·56	289·8	89·60	14·256
733·6	121·8	469·3	89·61	289·9	89·64	14·282
			$s = 2{\cdot}8096$			$V_2 = 14{\cdot}266$
			d) Natriumjodid. α) $g = 55{\cdot}062$ g			
615·8	100·8	403·4	89·60	293·4	89·62	15·096
684·6	105·1	443·7	89·67	293·4	89·69	15·097
715·2	93·7	456·9	89·72	293·4	89·74	15·110
685·5	111·1	446·7	89·75	293·4	89·76	15·109
691·8	119·0	453·5	89·79	293·5	89·81	15·093
709·3	114·6	461·9	89·82	293·5	89·83	15·101
			$s = 3{\cdot}7473$			$V_2 = 15{\cdot}101$
			β) $g = 56{\cdot}088$ g			
716·5	123·2	464·3	89·92	288·1	89·95	14·830
731·1	113·1	468·1	89·98	288·1	90·00	14·814
686·5	120·9	445·9	90·02	288·1	90·05	14·826
728·3	111 9	466·1	90·05	288·4	90·08	14·818
716·9	127·0	466·4	90·20	289·9	90·20	14·819
734·7	113·7	471·0	90·20	289·9	90·21	14·819
			$s = 3{\cdot}7458$			$V_2 = 14{\cdot}821$
			e) Kaliumjodid. α) $g = 46{\cdot}992$ g			
693·4	107·8	448·7	89·94	291·8	89·96	15·091
703·3	121·2	460·1	89·96	291·8	89·99	15·096
716·6	118·6	466·1	90·00	291·8	90·01	15·091
707·4	145·4	472·4	90·02	291·8	90·02	15·091
			$s = 3{\cdot}1961$			$V_2 = 15{\cdot}092$
			β) $g = 47{\cdot}474$ g			
694·8	111·6	450·5	89·83	292·9	89·85	14·952
718·6	120·6	467·9	89·87	292·8	89·89	14·941
714·9	114·9	463·3	89·93	292·9	89·93	14·947
683·9	103·7	440·6	89·93	292·8	89·95	14·950
			$s = 3{\cdot}1974$			$V_2 = 14{\cdot}947$

Tabelle 22.

	Dichte bei — 184°
NaCl	$2 \cdot 208_0$
KCl	$2 \cdot 027_7$
NaBr	$3 \cdot 281_4$
KBr	$2 \cdot 809_6$
NaJ	$3 \cdot 746_6$
KJ	$3 \cdot 196_8$

Tabelle 23.
Kubische Ausdehnungskoeffizienten zwischen — 184° und — 79°, berechnet aus den Dichten in Tabelle 17 und 22. Genauigkeit: ± 4%.

	Cl'	*Br'*	*J'*
Na˙	0·0000925	0·000107	0·000123
K˙	0·0000897	0·000101	0·000116

B. Theoretischer Teil.

I. Die Temperaturabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten.

In nachstehender Tabelle 24 geben wir zunächst eine Übersicht über die von uns gasvolumetrisch ermittelten Dichten bei den verschiedenen Temperaturen. Es ist bemerkenswert, dass bei keinem der untersuchten Alkalihalogenide im Temperaturbereich — 184° C. bis + 20° C. eine Modifikationsänderung auftritt, obwohl sie durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt. Bei den entsprechenden Cäsiumsalzen ist z. B. bei Zimmertemperatur die raumzentrierte Modifikation beständig, und bei höheren Temperaturen die flächenzentrierte; die von uns untersuchten Salze sind bei Zimmertemperatur flächenzentriert, so dass man ihre raumzentrierte Modifikation mit dem kleineren Molekularvolumen bei tieferen Temperaturen erwarten könnte[1]).

In Tabelle 25 sind die berechneten Ausdehnungskoeffizienten zusammengestellt. Die Werte für das Temperaturintervall + 50° C. bis 0° C. sind aus den Dichten nach Baxter[2]) ermittelt. Baxter hat in seiner Arbeit die Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 25° C. und 25—50° C. berechnet. Für diese kleinen Temperaturdifferenzen werden jedoch die Berechnungen völlig illusorisch, so dass es notwendig ist, ein grösseres Temperaturintervall zu wählen; z. B. ent-

[1]) Vgl. F. A. Henglein, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 5 (1924).

[2]) Amer. Chem. Soc. **38**, 259 (1916).

spricht beim Natriumchlorid einer Änderung des spez. Gewichtes von 0·1 % eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten von 30 % (!), wenn man das kleine Temperaturintervall 0° bis 25° C. wählt. Genauer als 0·1 % sind jedoch die Baxterschen Messungen im Mittel nicht. Es ist daher falsch, wenn Baxter den folgenden Schluss zieht (loc. cit. S. 265): „It can be seen that with any one salt the coefficient of expansion is lower at high temperatures then at low temperatures". (Man sieht, dass bei ein und demselben Salz der Ausdehnungskoeffizient bei hohen Temperaturen niedriger ist, als bei tiefen).

Tabelle 24.

	Dichten bei			
	Zimmer-temperatur	0° C.	— 79° C.	— 184° C.
NaCl	$2{\cdot}162_6$	$2{\cdot}167_7$	$2{\cdot}186_6$	$2{\cdot}208_0$
KCl	—	$1{\cdot}992_5$	$2{\cdot}008_6$	$2{\cdot}027_7$
NaBr	$3{\cdot}206_1$	$3{\cdot}213_9$	$3{\cdot}244_5$	$3{\cdot}281_4$
KBr	$2{\cdot}749_5$	$2{\cdot}755_7$	$2{\cdot}779_9$	$2{\cdot}809_6$
NaJ	—	$3{\cdot}658_7$	$3{\cdot}698_2$	$3{\cdot}746_6$
KJ	$3{\cdot}118_0$	$3{\cdot}126_5$	$3{\cdot}157_7$	$3{\cdot}196_8$

Tabelle 25.
Kubische Ausdehnungskoeffizienten $\times 10^6$
(berechnet nach Tabelle 24).

	+ 50° bis 0°	0° bis — 79°	— 79° bis — 184°
NaCl	115	110	92·5
KCl	110	101	89·5
NaBr	121	119	107
KBr	118	110	101
NaJ	137	135	123
KJ	117 (?)	125	116

Tabelle 25 lässt deutlich erkennen, dass mit sinkender Temperatur die Ausdehnungskoeffizienten abnehmen, insbesondere in Spalte 2 und 3; bei *KJ* zeigt sich eine Abweichung, der jedoch keine Bedeutung zuzumessen ist, da der Baxtersche Wert zu klein sein dürfte und die Werte ohnehin nur auf etwa 10 % genau sind. Wir berechnen aus unseren Dichtebestimmungen bei 0° und 20° für *KJ* den Ausdehnungskoeffizient: $138 \,.\, 10^{-6}$ [1]).

[1]) Es ist von Interesse, hier zusammenhängend die Ausdehnungskoeffizienten anzuführen, die Fizeau (L.B. Tab.) bei + 40° C. bestimmt hat:
NaCl: 0·000120; *KCl*: 0.000114; *KBr*: 0·000126; *KJ*: 0·000128.

Für den idealen festen Körper gilt das Gesetz (Grüneisen), dass seine Volumenänderung zwischen zwei Temperaturen proportional dem Wärmeinhalt zwischen den gleichen Temperaturen ist; also:

$$V_{T_1} - V_{T_2} \sim U_{T_1} - U_{T_2};$$

(V = Volumen, U = Energieinhalt), oder

$$V_{T_1} - V_{T_2} \sim C_{v \atop (T_1 - T_2)} (T_1 - T_2)$$

($C_{v \atop (T_1 - T_2)}$ = Atomwärme zwischen T_1 und T_2), d. h.: der thermische Ausdehnungskoeffizient ist proportional der Atomwärme, bzw. der Molarwärme. Es gilt daher:

$$\frac{\text{Atomwärme zwischen } 0^\circ \text{ und } -79^\circ \text{ C.}}{\text{Atomwärme zwischen } -79^\circ \text{ C. und } -184^\circ \text{ C.}} = \frac{\text{Ausdehnungskoeffizient zwischen } 0^\circ \text{ und } -79^\circ \text{ C.}}{\text{Ausdehnungskoeffizient zwischen } -79^\circ \text{ und } -184^\circ \text{ C.}}$$

In Tabelle 26 enthält Spalte 1 die Atomwärmen nach Koref[1], der gerade für unsere Temperaturintervalle die spez. Wärmen der Stoffe gemessen hat.

Spalte 2 gibt das Verhältnis:

$$\frac{\text{Atomwärme } (0^\circ \text{ bis } -79^\circ \text{ C.})}{\text{Atomwärme } (-79^\circ \text{ bis } -184^\circ \text{ C.})}$$

und Spalte 3 den entsprechenden Quotienten der Ausdehnungskoeffizienten (aus Tabelle 25).

Tabelle 26.

	1	2	3
NaCl	4·86 5·76	1·18	1·19
KCl	5·22 6·02	1·12	1·13
NaBr	5·55 6·07	1·15	1·11
KBr	5·25 5·89	1·12	1·09
NaJ	5·42 6·10	1·09	1·10
KJ	5·59 6·10	1·09	1·08

[1] Ann. d. Physik **36**, 65 (1911).

Die Beziehung, wonach Atomwärme ~ Ausdehnungskoeffizient, trifft in Tabelle 26 gut zu, zumal die Quotienten in Spalte 3 auf einige Prozente ungenau sind. Der Abfall des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur ist am stärksten bei Natriumchlorid und nimmt ab bei gleichbleibendem Kation mit zunehmendem Atomgewicht des Anions. Ebenso nimmt bei gleichbleibendem Anion mit zunehmendem Atomgewicht des Kations der Abfall ab.

II. Ausdehnungskoeffizient und chemische Zusammensetzung.

Für die Ausdehnungskoeffizienten und die chemische Zusammensetzung der Verbindung bestehen ebenfalls bestimmte Gesetzmässigkeiten, wenn man gleiche Temperaturen betrachtet: bei gleichbleibendem Kation werden die Ausdehnungskoeffizienten mit zunehmendem Atomgewicht des Anions grösser, bei gleichbleibendem Anion nehmen sie ab mit grösser werdendem Atomgewicht des Kations (Abschnitt II Tabelle 18, Abschnitt II Tabelle 23).

Der Ausdehnungskoeffizient ist somit keine Funktion des Molekulargewichtes, wie die meisten übrigen physikalischen Eigenschaften der Alkalihalogenide, sondern abhängig vom speziellen Bau der Ionen, bzw. von den Atomkräften, die zwischen den beiden Ionen wirken. Das gleiche Verhalten zeigen die Alkalihalogenide in der Bindungsfähigkeit von Ammoniak. W. Biltz[1]) beobachtete, dass die Fähigkeit, Ammoniak zu binden, vom Cäsium bis zum Lithium einerseits und von den Chloriden zu den Jodiden andrerseits wächst. Beide Eigenschaften, thermische Ausdehnung und Bindungsfähigkeit fremder Moleküle (Valenz) stehen offenbar in unmittelbarem Zusammenhang.

Systematische Untersuchungen zwischen Ausdehnungskoeffizienten und chemischer Zusammensetzung finden sich in der Literatur nicht, so dass zur Prüfung der oben genannten Gesetzmässigkeit nur spärliches, experimentelles Material vorhanden ist. Fizeau[2]) bestimmte die linearen Ausdehnungskoeffizienten von $AgCl$ (fest) bei 40° zu 0·00003294, von $AgBr$ (fest) bei 40° zu 0·00003469; Tutton[3]) fand bei 20° folgende kubischen Ausdehnungskoeffizienten:

K_2SO_4 : 0·0001075
Rb_2SO_4 : 0·0001062
Cs_2SO_4 : 0·0001049.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **127**, 31 (1923).
[2]) Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen 1923, S. 1221.
[3]) Ebenda.

In beiden Fällen bestätigt sich die Gesetzmässigkeit: Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Atomgewicht des Anions, Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Atomgewicht des Kations.

III. Das Molekularvolumen der Alkalimetallhalogenide beim absoluten Nullpunkt.

Nimmt man die Gültigkeit der Beziehung: Ausdehnungskoeffizient $\sim$ Atomwärme bis zum absoluten Nullpunkt an, so kann das Molekularvolumen bei — 273° C. berechnet werden, vorausgesetzt, dass die Atomwärmen zwischen — 184° C. und — 273° C. bekannt sind. Für *NaCl*, *KCl* und *KBr* finden sich ihre Angaben in den Miething-schen Tabellen[1]).

Für diese Stoffe ist in der nachstehenden Tabelle 27 das Verhältnis:

$$\frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{Atomwärme}} = \frac{\alpha}{\frac{C_p}{2}}$$

berechnet.

Tabelle 27.

α	$\frac{C_p}{2}$	$\frac{\alpha}{\frac{C_p}{2}}$
a) *NaCl*		
0·0000324 ($T = 80{\cdot}4$ bis $T = 20{\cdot}4$) Lindemann, Physik. Zeitschr. **13**, 737 (1912)	1·90	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$
0·000093 (— 184° C. bis — 79° C.	4·83	$1{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$
0·000108 (— 79° C. bis 0° C.)	5·72	$1{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$
0·000116 (von 0° C. bis + 50° C.)	6·06	$1{\cdot}91 \cdot 10^{-5}$
b) *KCl*		
0·0000895 (— 184° C. bis — 79° C.)	5·21	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-5}$
0·0000982 (— 79° C. bis 0° C.)	5·87	$1{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$
0·000100 (0° C. bis 50° C.)	6·04	$1{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$
c) *KBr*		
0·000101 (— 184° C. bis — 79° C.)	5·56	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$
0·000108 (von — 79° C. bis 0° C.)	5·95	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$
0·000118 (0° C. bis 50° C.)	6·15	$1{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$

[1]) Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper, W. Knapp, Halle 1920.

Aus dem mittleren Wert von $\frac{\alpha}{\frac{C_p}{2}}$ und den Atomwärmen zwischen $T = 0^\circ$ und $T = 90^\circ$ berechnen sich für dieses Temperaturintervall folgende Ausdehnungskoeffizienten in roher Annäherung.

	α zwischen $T = 0^\circ$ und $T = 90^\circ$
NaCl	0·0000295
KCl	0·0000371
KBr	0·0000488

Aus diesen Werten und dem Molekularvolumen bei -184° ergeben sich die Mol.-Volumina (M.V.) beim absoluten Nullpunkt und die Abstände (ν) zweier ungleichnamiger Ionen.

Tabelle 28.

Temperatur	Natriumchlorid		Kaliumchlorid		Kaliumbromid	
	M.V.	$\nu \cdot 10^8$ cm	M.V.	$\nu \cdot 10^8$ cm	M.V.	$\nu \cdot 10^8$ cm
0°	26·97	2·813	37·43	3·140	43·19	3·291
− 79°	26·74	2·805	37·14	3·130	42·84	3·281
− 184°	26·48	2·796	36·78	3·119	42·36	3·270
− 273°	26·41	2·793	36·66	3·116	42·18	3·265

Die Änderung des Molekularvolumens von 0° bis zum absoluten Nullpunkt beträgt bei *NaCl*: 2·1%, *KCl*: 2·1%, *KBr*: 2·3% und ist somit bei diesen Salzen und auch den übrigen nahezu prozentual gleich. Die früher[1]) mitgeteilte gesetzmässige Raumerfüllung in Kristallen gilt daher ebenso gut bei − 79° C., sowie bei − 184° C. und dem absoluten Nullpunkt; d. h. die Gesetzmässigkeit gilt zunächst beim absoluten Nullpunkt; da aber die Ausdehnung der Salze prozentual ungefähr gleich gross ist, gilt sie auch bei den übrigen Temperaturen.

Zusammenfassung.

1. Die Dichten von *NaCl*, *NaBr*, *NaJ* und *KCl*, *KBr* und *KJ* wurden nach der Pyknometermethode bei 0° und − 79° bestimmt. Die geschmolzenen Salze haben ein höheres spezifisches Gewicht, als die aus wässeriger Lösung kristallisierten.

2. Es wird ein Gasvolumenometer beschrieben, mittels dessen die Dichten fester Salze bei allen Temperaturen bestimmt werden können. Mit der Apparatur wurden die spez. Gewichte der genannten Salze bei Zimmertemperatur, 0°, − 79° und − 184° ermittelt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 5 (1924).

3. Die gefundenen Ausdehnungskoeffizienten werden mit sinkender Temperatur kleiner; es ergab sich Übereinstimmung mit dem Gesetz, wonach $\frac{\text{Atomwärme}}{\text{Ausdehnungskoeffizient}}$ bei allen Temperaturen konstant ist.

4. Zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und der chemischen Zusammensetzung der Salze besteht folgende Gesetzmässigkeit: Bei gleichbleibendem Kation werden die Ausdehnungskoeffizienten mit zunehmendem Atomgewicht des Anions grösser; bei gleichbleibendem Anion nehmen sie ab mit grösser werdendem Atomgewicht des Kations.

5. Die prozentuale Ausdehnung der Salze ist bei der Erwärmung vom absoluten Nullpunkt bis Zimmertemperatur bei allen ungefähr gleich gross; beim Vergleich der Molekularvolumina der Salze bei Zimmertemperatur können sie als in übereinstimmenden Zuständen befindlich angesehen werden.

Die vorstehende Arbeit wurde mit Mitteln des Japanausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Danzig, Techn. Hochschule, November 1924.

Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 13. 12. 24.)

§ 1. Einleitung und Problemstellung.

Über den Mechanismus bimolekularer Gasreaktionen sind von verschiedenen Forschern folgende Vorstellungen entwickelt worden[1]: Damit zwei Moleküle überhaupt miteinander reagieren können, müssen sie zusammenstossen; dadurch ist eine obere Grenze der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegeben. Damit die Reaktion aber tatsächlich eintritt, ist meistens ausserdem erforderlich, dass eins der beiden Moleküle (eventuell auch beide) eine grössere Energie (etwa ein Elektron in einer höheren Quantenbahn) als im Normalzustand hat. Diese notwendige Zusatzenergie wird Aktivierungsenergie oder kritische Energie genannt und soll mit q bezeichnet werden. Auf Grund der hier skizzierten Vorstellung gelangt man für die Geschwindigkeitskonstante k einer bimolekularen Gasreaktion zu einer Formel, die in erster Annäherung lautet:

$$k = \zeta \cdot e^{-\frac{q}{RT}}. \tag{1}$$

Die Aktivierungswärme q ist von Reaktion zu Reaktion verschieden; die Grösse ζ ist jedoch für alle bimolekularen Gasreaktionen von derselben Grössenordnung (10^{11}, wenn die Konzentrationen in Mol pro Liter und die Zeit in Sekunden gerechnet werden). R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

---

[1]) Zusammenfassend dargestellt in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften I, S. 192 von M. Bodenstein, Chemische Kinetik; ferner insbesondere M. Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **102**, 81 (1918) und K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik (4) **59**, 635 (1919).

Logarithmiert ergibt sich:

$$\log k = -\frac{q}{2 \cdot 3\,RT} + B. \tag{2}$$

Darin ist B für $\log \zeta$ gesetzt. Dass ζ für alle Reaktionen von derselben Grössenordnung ist, und somit $\log \zeta = B \sim 11$ beinahe für alle Reaktionen denselben Wert hat, hängt übrigens aufs engste mit der ungefähren Gleichheit der konventionellen chemischen Konstanten zusammen.

Für Lösungen ist die molekulartheoretische Deutung nicht so einfach wie bei Gasen, da von eigentlichen Stössen nicht gesprochen werden kann. Für in indifferenten Lösungsmitteln gelöste Stoffe scheint nun die analog wie bei Gasen zu definierende konventionelle chemische Konstante des gelösten Stoffes (vgl. § 2) ebenfalls in erster Annäherung unspezifisch zu sein. Hat man ein Gleichgewicht

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_3 + A_4$$

mit der Gleichgewichtskonstante K, so ist folglich die Integrationskonstante der Gleichgewichtsisochore etwa gleich Null (Q die Wärmetönung der Reaktion):

$$\log K = -\frac{Q}{2 \cdot 3\,RT}. \tag{3}$$

Für Reaktions- und Gegenreaktionsgeschwindigkeitskonstante lauten die Temperaturfunktionen:

$$\log k_{12} = -\frac{q_{12}}{2 \cdot 3\,RT} + B_{12} \tag{4a}$$

$$\log k_{34} = -\frac{q_{34}}{2 \cdot 3\,RT} + B_{34}. \tag{4b}$$

Da nun

$$K = \frac{k_{34}}{k_{12}} \tag{5}$$

ist, muss sein

$$B_{12} \sim B_{34}, \tag{6}$$

weil die Integrationskonstante der Gleichgewichtsisochore etwa gleich Null ist. Es liegt nun nahe, das in Gleichung (6) erhaltene Resultat zu verallgemeinern und anzunehmen, dass B für alle bimolekularen Reaktionen in indifferenten Lösungen unspezifisch konstant ist[1]). Das

[1]) Vgl. M. Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **106**, 149 (1919); J. A. Christiansen und H. A. Kramers, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 451 (1922); J. A. Christiansen, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 35 (1924).

kann aber nur der Fall sein, wenn die den konventionellen chemischen Konstanten der Gase analogen Grössen (Γ') unspezifisch sind. Statt (3) gilt sonst die allgemeine Gleichung:

$$\log K = -\frac{Q}{2\cdot 3\,RT} + (\Gamma'_1 + \Gamma'_2 - \Gamma'_3 - \Gamma'_4). \qquad (3')$$

Durch Kombination von (3′) mit (4a), (4b) und (5) erhält man die Bedingung:

$$B_{34} - B_{12} = \Gamma'_1 + \Gamma'_2 - \Gamma'_3 - \Gamma'_4. \qquad (7)$$

Nun taucht bei dieser letzten Gleichung die Frage auf, ob es nicht möglich ist, B_{12} nur durch die Ausgangsstoffe und B_{34} nur durch die Endstoffe als gegeben anzusehen und zu setzen:

$$B_{12} + \Gamma'_1 + \Gamma'_2 = B_{34} + \Gamma'_3 + \Gamma'_4 = \text{unspezifisch konstant.} \qquad (8)$$

Diese Möglichkeit wurde einer experimentellen Prüfung unterzogen, indem der Stoff A_2 bei den untersuchten Reaktionen derselbe blieb, und nun die Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Stoffen A_1 bestimmt wurde, deren Grössen Γ'_1 stark voneinander abweichen, wie dies besonders bei Ionen in wässeriger Lösung der Fall ist. Für jede Reaktion wurde der Ausdruck $B_{12} + \Gamma'_1$ gebildet, und dieser müsste für alle Reaktionen etwa den gleichen Wert haben.

§ 2. Die den konventionellen chemischen Konstanten der Gase analogen Grössen einiger Ionen in wässeriger Lösung.

K. F. Herzfeld[1]) hat die Differenz der gebundenen Energie G (= Gesamtenergie minus freie Energie) einer Anzahl von Ionenlösungen gegenüber dem Silberion bei einer Konzentration (strenger: Aktivität) von 1 Mol pro Liter berechnet. Die algebraische Summe der Grössen

$$\Gamma = \frac{G}{2\cdot 3\,RT} \qquad (9)$$

bestimmt sodann die Integrationskonstante eines homogenen Gleichgewichts[2]):

$$\log K = -\frac{Q}{2\cdot 3\,RT} + \sum (\nu\,\Gamma). \qquad (10)$$

K. F. Herzfeld gewinnt die Grössen G bzw. Γ aus Gleichgewichtsmessungen mit festen Phasen, deren gebundene Energie aus den Mes-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 460 (1922).

[2]) Vgl. W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, insbesondere Kapitel X.

sungen der spez. Wärme γ zu

$$\left(\int\limits_0^T \gamma dT + T\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T \gamma dT\right)$$

bekannt ist, analog dem empirischen Weg bei Gasen.

Die Herzfeldsche Definition und Berechnung der Grössen G und Γ ist vollkommen streng. Für den in dieser Arbeit verfolgten Zweck ist allerdings bei mehratomigen, insbesondere organischen Ionen eine etwas andere Definition und Berechnung dieser Grössen geboten. Denn bei Gasen sind zwar die konventionellen chemischen Konstanten alle etwa von der Grösse 3, die gebundene Energie nimmt jedoch bei vielatomigen Molekülen grössere Beträge an als bei ein- oder zweiatomigen infolge des durch die intramolekularen Schwingungen der Atome bedingten Anteils γ' der spez. Wärme. Dieser dürfte aber ziemlich unabhängig von dem Zustand des betreffenden Ions (im Kristallgitter, gasförmig oder gelöst) sein. Infolgedessen kann das Glied

$$\left(\int\limits_0^T \gamma' dT + T\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T \gamma' dT\right)$$

näherungsweise fortgelassen werden, und man kann ebenso gut mit folgenden Grössen rechnen:

$$G' = G - \left(\int\limits_0^T \gamma' dT + T\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T \gamma' dT\right) \tag{11a}$$

$$\Gamma' = \frac{G'}{2 \cdot 3\, RT}\,. \tag{11b}$$

Die Grössen Γ' entsprechen etwa den konventionellen chemischen Konstanten der Gase; sie sind in ihrem Betrage im wesentlichen durch die sogenannte Hydratation des betreffenden Ions bestimmt.

Für die Ionen OH', Cl' und J' sind die entsprechenden Berechnungen schon von K. F. Herzfeld (loc. cit.) ausgeführt worden. Folgende Berechnungen sind noch nötig:

1. Cyanion: Die Berechnung ist möglich aus der Lösungswärme und dem Löslichkeitsprodukt des Silbercyanids. Die Formel von K. F. Herzfeld lautet:

$$RT \cdot \ln Lp = -Q + G_{Ag^{\cdot}} + G_{CN'} - \left(\int\limits_0^T \gamma dT + T\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T \gamma dT\right).$$

In dieser Formel bedeutet Lp das Löslichkeitsprodukt $[Ag^{\cdot}]\cdot[CN']$ des Silbercyanids, Q die Fällungswärme, entsprechend dem Vorgang $Ag^{\cdot} + CN' = AgCN_{\text{fest}}$ und γ die Molarwärme des festen Silbercyanids. Durch Einführung von (11a) erhält man:

$$G'_{CN'} + G_{Ag^{\cdot}} = Q + RT \ln Lp + \left(\int_0^T (\gamma - \gamma')\,dT + T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\gamma - \gamma')\,dT\right).$$

Q ist von J. Thomsen[1]) zu 26700 cal. direkt bestimmt worden.

$$\left(\int_0^T (\gamma - \gamma')\,dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\gamma - \gamma')\,dT\right)$$

wurde in Analogie zu anderen Silberhalogeniden auf 6800 cal. bei 25° C. geschätzt. Aus den Angaben von R. Lucas[2]) über die Löslichkeit des Silbercyanids und der von G. Bodländer[3]) ermittelten Beständigkeitskonstante des Silbercyanions ergibt sich Lp zu $6{\cdot}3 \cdot 10^{-17}$. Man erhält so $G'_{CN'} + G_{Ag} = 10500$ cal. und $\Gamma'_{CN'} + \Gamma_{Ag^{\cdot}} = 8{\cdot}4$.

2. Rhodanion. Der Weg der Berechnung ist der gleiche und führt über das Silberrhodanid. Q ist von Joannis[4]) zu 22400 cal. angegeben worden.

$$\left(\int_0^T (\gamma - \gamma')\,dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\gamma - \gamma')\,dT\right)$$

wurde auf 7200 cal. geschätzt. Für Lp wurde als Mittelwert aus den Angaben verschiedener Autoren[5]) $1{\cdot}4 \cdot 10^{-12}$ gesetzt. Es ergibt sich $G'_{SCN'} + G_{Ag^{\cdot}} = 13500$ cal. und $\Gamma'_{SCN'} + \Gamma_{Ag} = 9{\cdot}9$.

3. Phenolation. Hier ist der Weg der Berechnung ein anderer; zunächst wird die Grösse G'_{Phenol} geschätzt und daraus die eigentlich gesuchte Grösse $G'_{C_6H_5O'}$ ermittelt. Die Grösse G'_{Phenol} ist schlecht zu ermitteln; es sei statt dessen G'_{Thymol} berechnet, da sich dieser Wert von dem des Phenols nicht wesentlich unterscheiden dürfte. Die Löslichkeit (l) des Thymols beträgt nach A. Seidell[6]) bei 25° 0·00654 Mol

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 467.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 193 (1904).

[3]) Ber. **36**, 3939 (1903).

[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (5) **26**, 534 (1882).

[5]) Zusammengestellt in Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen (5. Aufl.), S. 1182.

[6]) Amer. Chem. Journ. **48**, 455 (1912).

Tabelle 1.

Nr.	Reaktion	Einwirkendes Anion X'	$k_{15^\circ} \cdot 10^4$	$k_{25^\circ} \cdot 10^4$
I	$CH_2J.COO' + SCN' \rightarrow CH_2SCN.COO' + J'$	SCN'	1·68	4·45
II	$CH_2J.COO' + CN' \rightarrow CH_2CN.COO' + J'$	CN'	2·09	5·64
III	$CH_2J.COO' + C_6H_5O' \rightarrow C_6H_5O.CH_2.COO' + J'$	C_6H_5O'		0·141
IV	$CH_2J.COO' + OH' \rightarrow CH_2OH.COO' + J'$	OH'		0·226
V	$CH_2Cl.COOH + J' \rightarrow CH_2J.COOH + Cl'$	J'		0·360
VI	$CH_2J.COOH + SCN' \rightarrow CH_2SCN.COOH + J'$	SCN'	5·42	15·8
VII	$CH_2J.COOH + Cl' \rightarrow CH_2Cl.COOH + J'$	Cl'		0·0253

pro Liter. Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit berechnet sich eine Lösungswärme L von -4400 cal. Der Ausdruck

$$\left(\int_0^T (\gamma - \gamma')\, dT + T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\gamma - \gamma')\, dT\right)$$

für das feste Thymol wurde auf 4000 cal. geschätzt. Analog wie für das Lösungsgleichgewicht von Elektrolyten gilt die Gleichung:

$$RT \ln l = L + G'_{\text{Thymol}} - \left(\int_0^T (\gamma - \gamma')\, dT + T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\gamma - \gamma')\, dT\right).$$

Daraus berechnet sich

$$G'_{\text{Thymol}} = 5400 \text{ cal.} \sim G'_{\text{Phenol}} \text{ und } \Gamma'_{\text{Phenol}} \sim 3{\cdot}96.$$

Es gilt weiter für das Gleichgewicht $C_6H_5OH \rightleftarrows C_6H_5O' + H^\cdot$ die Gleichung:

$$\log K = -\frac{Q}{2\cdot 3\, RT} + (\Gamma_{H^\cdot} - \Gamma_{Ag^\cdot}) + (\Gamma'_{C_6H_5O'} + \Gamma_{Ag^\cdot}) - \Gamma'_{\text{Phenol}}.$$

Darin bedeutet K die elektrolytische Dissoziationskonstante des Phenols, die H. Lundén[1]) bei 25° C. zu $1{\cdot}09 \cdot 10^{-10}$ angibt, und Q die elektrolytische Dissozialtionswärme, die H. Lundén[1]) zu 6000 cal. angibt. Da $(\Gamma_{H^\cdot} - \Gamma_{Ag^\cdot})$ nach K. F. Herzfeld (loc. cit.) $-2{\cdot}4$ ist, ergibt sich $(\Gamma'_{C_6H_5O'} + \Gamma_{Ag^\cdot}) = 0{\cdot}8$.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse einiger Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen und ihre Deutung.

In Tabelle 1 sind für eine Reihe von Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten (bezogen auf Mol pro Liter und Sekunde), die daraus berechneten Grössen q und B, die Grössen $(\Gamma' + \Gamma_{Ag^\cdot})$ desjenigen An-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 249 (1910).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$k_{25^\circ} \cdot 10^4$	$k_{35^\circ} \cdot 10^4$	q	B	$(\Gamma' + \Gamma_{Ag})$	$B + (\Gamma' + \Gamma_{Ag})$
4·45		16580	8·8	9·9	18·7
5·64	14·44	17030	9·3	8·4	17·7
0·141	0·445	21010	10·6	0·8	11·4
0·226	0·770	22370	11·8	1·7	13·5
0·360	1·064	19770	10·1	10·3	20·4
15·8		18190	10·6	9·9	20·5
0·0253	0·0936	23850	11·9	6·75	18·7

ions X', das mit der Halogenessigsäure bzw. dem Anion der Halogenessigsäure reagiert, sowie die Summe $B + (\Gamma' + \Gamma_{Ag})$ aufgeführt. Im einzelnen sei noch bemerkt: Die Reaktionen I und VI sind bei 25° schon früher von B. Holmberg[1]) untersucht worden; seine Versuchsmethodik wurde im wesentlichen beibehalten. Das gleiche gilt für die Reaktion IV, die ebenfalls von B. Holmberg[2]) bei 25° untersucht wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten V und VII wurden unter Berücksichtigung des unvollständigen Ablaufs dieser Reaktionen berechnet; ihr Verlauf wurde durch elektrometrische Titration der Jodidkonzentration mit Kaliumpermanganat verfolgt. Bei den Reaktionen V, VI und VII wurde etwas Salzsäure zugesetzt zur Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation der Halogenessigsäure. Sonst hatte das Wasserstoffion keine Wirkung; der Einfluss des Chlorions bei Reaktion VI war zu vernachlässigen, bei den Reaktionen V und VII wurde er in Rechnung gestellt[3]).

Aus den in Tabelle 1 mitgeteilten Versuchen geht zunächst hervor, dass die Arrheniussche Formel für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als erste Näherung anwendbar ist. Denn für die Reaktion II berechnen sich aus den Messungen bei 15° und 25° die Werte:

$$q = 16390 \text{ und } B = 9{\cdot}19$$

und aus den Messungen bei 25° und 35°:

$$q = 17120 \text{ und } B = 9{\cdot}31.$$

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 134 (1921).

2) Meddelanden från K. Vetenskapakademiens Nobelinstitut **5**, Nr. 11.

3) Der mittlere Fehler des Mittelwertes der für eine bestimmte Temperatur berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (vgl. die nachstehende Abhandlung), ausgedrückt in %, betrug bei Reaktion I und IV etwa 0·8%, bei Reaktion II und III etwa 0·2%, bei Reaktion V etwa 0·3%, bei Reaktion VI und VII etwa 2%.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen I, II, III und IV hängen von der Elektrolytkonzentration ab[1]). Die in Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich alle auf eine Konzentration von 0·1 an eineinwertigen Elektrolyten, so dass vergleichbare Werte vorliegen. Bei den Reaktionen II und IV wurden auch Messungen bei einer Elektrolytkonzentration von 0·2 gemacht; die Geschwindigkeitskonstanten ergaben sich um etwa 10% grösser; für B ergaben sich die um 0·3 kleineren Werte 8·9 und 11·5.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei den vergleichbaren Reaktionen I, II, III und IV sowie bei den Reaktionen VI und VII der Wert $B + (\Gamma' + \Gamma_{Ag'})$ durchaus nicht konstant ist, wie in Gleichung (8) des § 1 vermutet wurde. Es ist vielmehr ein ausgesprochener Gang vorhanden derart, dass B und $(\Gamma' + \Gamma_{Ag'})$ zwar antibat sind, dass aber B viel weniger abnimmt als $(\Gamma' + \Gamma_{Ag'})$ zunimmt. Das Ergebnis V (an und für sich nicht direkt vergleichbar) schliesst sich dem durchaus an. Die Verhältnisse liegen also durchaus nicht so einfach, wie in § 1 als Arbeitshypothese angenommen wurde. Eine gewisse Interpretation der zweifellos vorhandenen Regelmässigkeiten soll mit allem Vorbehalt versucht werden.

Γ' wird, wie schon in § 2 erwähnt, hauptsächlich durch die Hydratation des betreffenden Ions bestimmt. Wie man diese Hydratation deutet, ist für das Folgende zunächst ohne Bedeutung. Für das Gleichgewicht zwischen normal hydratisierten Ionen (Konzentration c) und nicht hydratisierten Ionen (Konzentration $\bar{c}$, bei physikalischer Auffassung der Hydratation solche Ionen, bei denen die umgebenden Wassermoleküle weder bevorzugte Richtungen noch bevorzugte Lagen noch ausgezeichnete Geschwindigkeiten haben) gilt nun die Formel:

$$\log \bar{c} - \log c = - \frac{\bar{q}}{2 \cdot 3\, RT} + \bar{\Gamma}' - \Gamma'. \tag{12}$$

Darin bedeutet $\bar{q}$ die Hydratationswärme und $\bar{\Gamma}'$ die der konventionellen chemischen Konstante der Gase entsprechende Grösse des nicht hydratisierten Ions, die im wesentlichen unspezifisch sein dürfte. Nimmt man nun an, dass nur die nicht hydratisierten Ionen von der Konzentration $\bar{c}$ reagieren und die Grössen $\bar{B}$ für die Reaktionen aller

[1]) Über die Deutung auf Grund der modernen Theorie der starken Elektrolyte vgl. J. N. Broensted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922); N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1923); J. A. Christiansen, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 35 (1924).

nicht hydratisierten Ionen unspezifisch sind, dann kommt man zu der durch die Erfahrung nicht bestätigten Formel $B + \Gamma' =$ constans.

Nimmt man jedoch an, dass zwar die vollhydratisierten Ionen nicht reagieren, sondern nur diejenigen, bei denen eine teilweise Dehydratation eingetreten ist, etwa derart, dass eine direkte Annäherung des reagierenden Ions X' möglich ist, so erklärt diese Interpretation die gefundenen Regelmässigkeiten, dass B desto grösser ist, je kleiner Γ' ist, dass aber die Änderungen von B kleiner sind als die entsprechenden Änderungen von Γ'.

Man könnte auch auf folgendem prinzipiell nicht wesentlich verschiedenem Wege zu einer Erklärung der gleichen Regelmässigkeiten gelangen: Es bildet sich zunächst eine Vorverbindung (kritischer Komplex) aus dem reagierenden Ion X' und der Halogenessigsäure bzw. ihrem Anion, die mit ihren beiden Komponenten im Gleichgewicht steht, und in der das reagierende Ion X' nur teilweise hydratisiert ist. Diese Vorverbindung würde dann (mit der für die Reaktion charakteristischen Geschwindigkeit) nach den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion unter Bildung der Reaktionsendprodukte zerfallen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Integrationskonstante der Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Lösungen und einer der konventionellen chemischen Konstante der Gase in Lösungen entsprechenden Grösse der reagierenden Stoffe erörtert. Auf Grund von Umsetzungen der Jodessigsäure bzw. ihres Anions mit verschiedenen anorganischen und organischen Anionen (SCN', CN', OH', C_6H_5O', Cl') wurde festgestellt, dass keine einfache Beziehung gilt. Eine Deutung der aufgefundenen Regelmässigkeiten wurde versucht.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig unter Leitung von Herrn Geheimrat Le Blanc ausgeführt, dem ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die Förderung auch bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank ausspreche; ich danke ferner Herrn Professor Drucker für manchen freundlichen Ratschlag im Laufe der Arbeit.

Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 13. 12. 24.)

A. L. Th. Moesveld[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die beiden üblichen Verfahren zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus einer Anzahl von Wertpaaren für die Zeit und die Konzentration der reagierenden Stoffe vom Standpunkt einer exakten Fehlerrechnung unbefriedigend sind. Das erste Verfahren besteht darin, dass man in die integrierte Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung die einzelnen Wertpaare für Zeit und Konzentration einsetzt und ein beliebiges (meist das erste) Wertpaar zur Bestimmung der Integrationskonstanten benutzt. Das zweite Verfahren unterscheidet sich von dem ersten dadurch, dass man zur Bestimmung der Integrationskonstanten nicht immer ein und dasselbe Wertpaar benutzt, sondern gerade das zu dem unmittelbar vorhergehenden Beobachtungszeitpunkt gehörende Wertpaar. Aus den so gefundenen Einzelkonstanten wird dann das Mittel genommen, falls kein Gang vorhanden ist.

Um von einem konkreten Fall auszugehen, sei angenommen, es handle sich um eine bimolekulare, praktisch vollständig verlaufende Reaktion mit äquivalenten Mengen der Reaktionsteilnehmer. Die Zeit sei mit t bezeichnet, die Konzentration der verschwindenden Stoffe mit c. Dann gilt die Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 481 (1923).

In integrierter Form:

$$\frac{1}{c} = kt + J.$$

(J eine Integrationskonstante).

Nun sei eine Messungsreihe mit ν Wertpaaren für t und c gegeben, dann lauten die einzelnen Ausdrücke für die Konstanten folgendermassen (k_{I} für die erste Methode, k_{II} für die zweite Methode).

Beobachtungs-wertpaar	k_{I}	k_{II}
$t_1,\ c_1$		
$t_2,\ c_2$	$\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1}\right)$	$\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1}\right)$
$t_3,\ c_3$	$\frac{1}{t_3 - t_1} \cdot \left(\frac{1}{c_3} - \frac{1}{c_1}\right)$	$\frac{1}{t_3 - t_2} \cdot \left(\frac{1}{c_3} - \frac{1}{c_2}\right)$
. .	. . . .	. . . .
. .	. . . .	. . . .
$t_\nu,\ c_\nu$	$\frac{1}{t_\nu - t_1} \cdot \left(\frac{1}{c_\nu} - \frac{1}{c_1}\right)$	$\frac{1}{t_\nu - t_{\nu-1}} \cdot \left(\frac{1}{c_\nu} - \frac{1}{c_{\nu-1}}\right)$

Der Mittelwert $\bar{k}_{\mathrm{I}}$ der nach der ersten Methode berechneten Konstanten ist dann gegeben durch

$$\bar{k}_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\nu - 1} \cdot \left\{ \sum_2^\nu \left(\frac{1}{t_i - t_1} \, \frac{1}{c_i} \right) - \frac{1}{c_1} \sum_2^\nu \frac{1}{t_i - t_1} \right\}, \tag{1}$$

der Mittelwert $\bar{k}_{\mathrm{II}}$ der nach der zweiten Methode berechneten Konstanten durch

$$\bar{k}_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\nu - 1} \cdot \sum_2^\nu \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \cdot \left(\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_{i-1}} \right). \tag{2}$$

Der Nachteil der ersten Methode besteht nach A. L. Th. Moesveld darin, dass die Konstanten bei kleinem $(t_i - t_1)$ ungenauer sind als die bei grossem $(t_i - t_1)$. Man nimmt also das Mittel aus Grössen, die einen verschiedenen Grad an Genauigkeit haben, ohne die verschiedene Genauigkeit bei der Mittelwertbildung zu berücksichtigen. Die Konstanten nach der zweiten Methode sind alle etwa gleichmässig genau, zeigen aber viel grössere Schwankungen um den Mittelwert. Übrigens ist die Mittelwertbildung beim zweiten Verfahren vollkommen illusorisch, falls die Konzentrationsbestimmungen in gleichen Zeitinter-

vallen gemacht werden, d. h. falls $t_i - t_{i-1} = \text{const.} = \varDelta t$. Dann geht nämlich der Ausdruck für $\bar{k}_{II}$ über in

$$\bar{k}_{II} = \frac{1}{\nu - 1} \sum_2^\nu \frac{1}{\varDelta t}\left(\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_{i-1}}\right) = \frac{1}{(\nu - 1)\cdot \varDelta t}\cdot\left(\frac{1}{c_\nu} - \frac{1}{c_1}\right) \tag{2'}$$

Es gehen also in den Mittelwert nur das erste und letzte Wertpaar ein.

Gegenüber diesen unrationellen Rechnungsmethoden hat nun A. L. Th. Moesveld ein Verfahren angegeben, das auf Grund der Methode der kleinsten Quadrate eine einwandfreiere Mittelwertsbildung ermöglichen soll. Moesveld führt einfach die vorliegende Aufgabe darauf zurück, aus den ν Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} k t_1 + J - \frac{1}{c_1} = 0 \\ k t_2 + J - \frac{1}{c_2} = 0 \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ k t_\nu + J - \frac{1}{c_\nu} = 0 \end{array}\right\} \tag{3}$$

die Unbekannten k und J zu bestimmen. Nach der Methode der kleinsten Quadrate werden diese ν-Gleichungen mit 2 Unbekannten zunächst auf 2 Normalgleichungen mit 2 Unbekannten zusammengezogen[1]):

$$[tt]\cdot k + [t]\cdot J - \left[t\cdot\frac{1}{c}\right] = 0, \tag{4a}$$

$$[t]\cdot k + \nu J - \left[\frac{1}{c}\right] = 0. \tag{4b}$$

Das Zeichen [ ] bedeutet hierbei, dass über die unter dem Zeichen stehenden Funktionen für alle Wertpaare von t und c summiert werden soll. Man erhält als Resultat:

$$\bar{k}_{III} = \frac{\nu\left[\frac{t}{c}\right] - \left[\frac{1}{c}\right]\cdot[t]}{\nu\,[tt] - [t]\cdot[t]} \tag{5a}$$

$$\bar{J}_{III} = \frac{[t^2]\cdot\left[\frac{1}{c}\right] - [t]\cdot\left[\frac{t}{c}\right]}{\nu\,[tt] - [t]\cdot[t]}\,. \tag{5b}$$

---

[1]) Wegen der im folgenden vorkommenden Ausdrücke und Formeln vgl. W. Weitbrecht, Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate (1919, Samml. Göschen Nr. 302).

Auf die von Moesveld gemachten Vorschläge betreffs Anordnung der Messungen und Durchführung der Rechnung braucht nicht näher eingegangen zu werden, da sie für das Folgende belanglos sind.

Die Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate in dieser Form setzt aber voraus, dass man allen ν-Ausgangsgleichungen dasselbe Gewicht zuerteilt. Dieser Fall dürfte praktisch nicht allzu häufig sein. Oft kann man die Zeitbestimmung als absolut genau, die Bestimmung der Konzentrationen als mit einem gewissen mittleren Fehler $\varDelta$ behaftet angesehen werden, der von der Grösse der zu bestimmenden Konzentration unabhängig ist. Dies war z. B. angenähert der Fall bei den in der vorstehend abgedruckten Arbeit gemachten Versuchen. Dann aber ist der mittlere Fehler von $\frac{1}{c}$ gegeben durch $\frac{\varDelta}{c_2}\cdot$ Die Genauigkeit der Grösse $\frac{1}{c}$ ist durch deren Gewicht p zu charakterisieren: $p = c^4$.

Sodann lauten die Normalgleichungen:

$$[t^2c^4]\,k + [tc^4]\,J - [tc^3] = 0, \tag{6a}$$

$$[tc^4]\,k + [c^4]\,J - [c^3] = 0 \tag{6b}$$

und die Auflösungen nach den Unbekannten $k = \bar{k}_{IV}$ und $J = \bar{J}_{IV}$:

$$\bar{k}_{IV} = \frac{[c^4]\cdot[tc^3] - [tc^4]\cdot[c^3]}{[c^4]\cdot[t^2c^4] - [tc^4]\cdot[tc^4]}, \tag{7a}$$

$$\bar{J}_{IV} = \frac{[t^2c^4]\cdot[c^3] - [tc^4]\cdot[tc^3]}{[c^4]\cdot[t^2c^4] - [tc^4]\cdot[tc^4]}. \tag{7b}$$

Dieser letzte Wert $\bar{k}_{IV}$ ist unter den hier gegebenen Voraussetzungen natürlich der genaueste, d. h. derjenige, dessen mittlerer Fehler M_{IV} (ausgedrückt durch den mittleren Fehler $\varDelta$ einer Konzentrationsbestimmung) den kleinsten Wert besitzt. Um aber auch die Genauigkeit der anderen Werte $\bar{k}_I$ und $\bar{k}_{III}$ kennen zu lernen, seien die Formeln für den mittleren Fehler (M_I, M_{III} und M_{IV}) gegeben. Die Formeln wurden dadurch gewonnen, dass k als $F\,(c_1, c_2, c_3 \ldots c_\nu)$ aufgefasst wurde und dass M berechnet wurde nach der Formel[1]):

$$M = \varDelta\cdot\sqrt{\left[\left(\frac{dF}{dc}\right)^2\right]}\,. \tag{8}$$

So ergibt sich:

$$M_I = \frac{\varDelta}{\nu - 1}\cdot\sqrt{\frac{1}{c_1^4}\cdot\sum_2^\nu\frac{1}{t_i^2} + \sum_2^\nu\frac{1}{t_i^2c_i^4}} \tag{9}$$

---

[1]) W. Weitbrecht, loc. cit., S. 58.

$$M_{III} = \frac{\varDelta}{\nu [t^2] - [t] \cdot [t]} \cdot \sqrt{\left[\frac{1}{c^4} (\nu t - [t])^2\right]} \tag{10}$$

$$M_{IV} = \varDelta \cdot \sqrt{\frac{[c^4]}{[c^4] \cdot [t^2 c^4] - [tc^4] \cdot [tc^4]}}\,. \tag{11}$$

Bei einer Anordnung der Wertpaare von t und c, wie sie durch nachfolgendes Schema näher verdeutlicht wird, ist M_{IV} selbstverständlich am kleinsten, M_I nur wenig grösser, M_{III} aber am grössten, d. h. die Methode der kleinsten Quadrate unter Einführung der verschiedenen Gewichte liefert das beste Resultat, aber das Resultat nach der von Moesveld beanstandeten ersten Methode ist nur wenig schlechter und jedenfalls besser als das nach der Rechnungsweise von Moesveld erhaltene (bei der hier gewählten Anordnung der gemessenen Wertpaare t, c; allerdings sei bemerkt, dass z. B. bei dem von Moesveld gegebenen Beispiel (loc. cit., S. 484) die Verhältnisse wesentlich günstiger für die Rechnung nach Moesveld liegen).

Anordnung der Messungen		Zugrundeliegende Konstante:
t	c	$k = 0.0833$
0	0·0500	$M_I = 4.95 \cdot \varDelta$
72	0·0385	$M_{III} = 5.9 \cdot \varDelta$
120	0·0333	$M_{IV} = 4.52 \cdot \varDelta$
192	0·0278	
240	0·0250	

Auf Grund dieses Resultats kann man auf die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Einführung der verschiedenen Gewichte häufig verzichten, weil die Rechenarbeit in keinem Verhältnis zum Erfolg stehen würde; die Konstanten werden am besten nach der alten Methode I berechnet und daraus der Mittelwert genommen. Für den Mittelwert kann ferner der mittlere Fehler F dieses Mittelwertes berechnet werden, wie er sich ergibt, wenn man die Fehlerformel anwendet, als ob alle Einzelwerte k das gleiche Gewicht hätten. Bezeichnet man mit v_i die Differenz der n-Einzelwerte $k_{I_1}, k_{I_2} \ldots k_{I_n}$ der zur Mittelwertbildung benutzten Konstanten gegenüber dem Mittelwert $\bar{k}_I$ ergibt sich:

$$F = \sqrt{\frac{\sum_1^n v_i^2}{n \cdot (n-1)}}\,. \tag{12}$$

Man hat so einen raschen Überblick über die Genauigkeit der Mittelwerte der Konstanten.

Das an und für sich merkwürdig erscheinende Resultat, dass der nach der älteren Methode I berechnete Wert k_{I} einen verhältnismässig kleinen mittleren Fehler besitzt, ist dadurch bedingt, dass der Fehler des Ausdrucks

$$k_{\mathrm{I}} = \frac{1}{t_i - t_1} \cdot \left(\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_1}\right)$$

für das Wertpaar

$$t_i - t_1 = \frac{2{\cdot}1}{k_1 c_1}; \quad c_i = 0{\cdot}478\, c_1$$

ein Minimum aufweist[1], so dass in der Nähe dieses Minimums der Fehler aller einzelnen k_{I}-Werte von etwa derselben Grösse ist. Damit ist aber auch die einfache Mittelwertbildung sowie die Anwendung der Formel für F gerechtfertigt.

Ferner wurde noch erörtert, wie ordnet man eine gegebene Anzahl ν von Messungen der Wertpaare t, c am besten an, d. h. so, dass M_{IV} ein Minimum wird, wobei die höchste Konzentration c_1 vorgeschrieben sein soll. Die Antwort lautet: Man mache $\nu - \beta$ Messungen bei der Konzentration c_1 und β Messungen bei der Konzentration c_2, wobei β und c_2 aus der Bedingung zu errechnen sind, dass M_{IV} den kleinst möglichsten Wert erhält. Für $\nu = 5$ erhält man so $c_2 = 0{\cdot}456 \cdot c_1$, $\beta = 4$, $\nu - \beta = 1$. Für M errechnet sich

$$M = k \cdot \frac{1}{c_1} \cdot 2{\cdot}18.$$

Nimmt man das schon besprochene Beispiel wieder auf ($c_1 = 0{\cdot}05$, $k = 0{\cdot}0833$), so erhält man als mittleren Fehler M für k bei bestmöglichster Anordnung von 5 Messungen $M = 3{\cdot}63 \cdot \Delta$. Diese Anordnung ist aber sehr unzweckmässig, die Messungen müssen vielmehr etwa wie in obigem Schema verteilt werden. Denn für die Auswahl der t, c-Wertpaare, die gemessen werden sollen, sind folgende Gesichtspunkte massgebend:

1. Die Wertpaare sollen in der Nähe des Fehlerminimums gelegen sein.

2. Kleinere Werte von t sind gegenüber grösseren zu bevorzugen, weil der störende Einfluss von Nebenreaktionen mit wachsender Re-

[1] Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 3. Aufl. (1910), S. 336 f.; ferner F. O. Rice, C. F. Fryling und W. A. Wesołowski, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2405 (1924).

aktionsdauer in den Konstanten immer mehr Ausdruck findet. Auch hat eine geringe Abweichung von der Voraussetzung, dass äquivalente Mengen der Ausgangsstoffe vorhanden sind, erst bei grösserer Reaktionsdauer wesentlichen Einfluss.

3. Eine gewisse Verteilung der Wertpaare ist nötig, um an einen etwaigen Gang der Konstanten erkennen zu können, ob die angenommene Differentialgleichung wirklich den Ablauf der Reaktion wiedergibt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Anwendung der Fehlerrechnung zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung der verschiedenen Genauigkeit der Einzelbeobachtungen erörtert.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. X.

Der Einfluss reaktionsfremder komplexbildender Anionen bei niedriger Azidität.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Eingegangen am 10. 1. 25.)

Wie ich mit N. Weiser[1]) zeigen konnte, wirken reaktionsfremde komplexbildende Anionen in neutraler Lösung auf die Reaktion Permanganat-Formiat lediglich im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung ein, welche sich durchaus in den Grenzen eines normalen Neutralsalzeinflusses hält. Ohne solchen Zusatz verläuft die Permanganatreduktion bei Abwesenheit von Wasserstoff- und Hydroxylionen störungsfrei nach der zweiten Ordnung. Schon bei sehr geringer Azidität treten jedoch Störungen ein, die sich hauptsächlich in der Bildung von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen als Zwischenstufen des Permanganatabbaues auswirken. Das in neutraler Lösung so einfache Reaktionsbild wird ausserdem noch durch das Auftreten weiterer Zwischenreaktionen kompliziert, welche auf der Fähigkeit der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen, mit Permanganat unter Bildung von Manganisalzen bzw. Mangansuperoxyd zu reagieren, beruhen. Unter diesen Bedingungen gilt das Schema[2]):

---

[1]) J. Holluta und N. Weiser, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 489 (1922).
[2]) J. Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 34 (1922).

I. Phase:

$$2(MnO_4' + HCO_2' = MnO_4''' + H^{\cdot} + CO_2) \quad \text{messbar langsam} \quad (1)$$

$$2\,MnO_4''' + 8\,H^{\cdot} + 5\,HCO_2' = MnO_4' + Mn(HCO_2)_5'' + 4\,H_2O \quad \text{momentan} \quad (2)$$

$$Mn(HCO_2)_5'' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 5\,HCO_2' \quad \text{Gleichgewicht} \quad (3)$$

$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2' = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 + H^{\cdot} \quad \text{rascher als (1)} \quad (4)$$

$$2(2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O = Mn^{\cdot\cdot} + Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot}) \quad \text{unmessbar rasch} \quad (5)$$

$$MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \quad \text{unmessbar rasch} \quad (6)$$

II. Phase:

$$2(Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O) \quad \text{Gleichgewicht} \quad (7)$$

$$2(Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + HCO_2' + Mn^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + CO_2) \quad \text{sehr langsam} \quad (8)$$

In der ersten Phase des Gesamtvorganges wird die Ameisensäure ihrer Hauptmenge nach durch das Permanganat nach der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion (1) oxydiert und verlaufen während dieser Zeit die Teilreaktionen (7) und (8) der II. Phase nur in sehr geringem Masse. Hinsichtlich des Verlaufes der Mangansuperoxydhydratreduktion durch den Akzeptor wurde schon bei Aufstellung dieses Schemas der Vermutung Raum gegeben, dass nur vierwertige Manganionen mit der Ameisensäure zu reagieren vermögen; die Reaktionsfähigkeit des Mangansuperoxydhydrates daher an die Möglichkeit der Bildung und Beständigkeit dieser Ionen gebunden ist.

Es zeigte sich ferner, dass die Weiterreduktion von vierwertigem Mangan durch Ameisensäure, besonders in sehr schwach saurer Lösung, nur sehr langsam vor sich geht, ganz im Gegensatz zur Reaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure, für welche ein sehr rascher Reaktionsverlauf von Skrabal[1]) festgestellt werden konnte. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Oxalationen mit Mangansuperoxyd leicht Komplexe zu bilden vermögen, und erscheint darin begründet, dass durch Komplexdissoziation reaktionsfähige Ionen entstehen. Die eben erwähnten Untersuchungen Skrabals haben bei der letztgenannten Reaktion die Entstehung von Manganiionen als Zwischenprodukt wahrscheinlich gemacht.

Es wäre somit auch bei der Reaktion Mangansuperoxyd-Ameisensäure zu erwarten, dass sie durch stark komplexbildend wirkende Anionen beschleunigt wird. Die Untersuchung dieses Einflusses auf den aus den Rahmen der Permanganatreduktion abgetrennten Vorgang (7) bis (8) lässt infolge seines heterogenen Charakters und der Möglichkeit

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 1 (1904).

der Bildung unlöslicher Mangansuperoxydkomplexe keinen Erfolg erwarten. Wohl aber muss sich der Einfluss komplexbildender Anionen auf die Gesamtreaktion Permanganat-Ameisensäure dahin geltend machen, dass ein reichlicher Zusatz an solchen Anionen schon in der ersten Reaktionsperiode einen vermehrten Umsatz bedingt, weil ja schon in diesem Stadium der Reaktion eine grössere Menge von Mangansuperoxydionen mit dem Akzeptor sich umsetzen könnte als beim normalen Verlauf.

Bereits Schilow[1]) hat einen derartigen kinetischen Versuch unter Zusatz der bekanntlich sehr stark komplexbildenden Fluorionen zum Nachweis der sekundären Bildung von Mangansuperoxyd bei der Permanganatreduktion durch Ameisensäure unternommen, der die eben ausgesprochene Ansicht zu stützen geeignet ist. Er ging hierbei allerdings von der nicht völlig zutreffenden Ansicht aus, dass das Fluorion die Reaktion Mangansuperoxyd-Ameisensäure nicht beschleunige.

Ich habe zur endgültigen Entscheidung der Angelegenheit eine Reihe kinetischer Versuche durchgeführt, von denen die wichtigsten hier kurz wiedergegeben werden sollen. In den Versuchen 1—3 steigt der Fluoridgehalt des Reaktionsgemisches von 0·001 auf 0·1 Mole im Liter, so dass im dritten Versuch ein etwa hundertfacher Überschuss an Fluorionen vorhanden ist. Die angewandten Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe waren 0·001 Mole $KMnO_4$ und 0·0075 Mole HCO_2H. Die vorhandenen Wasserstoffionen genügten daher zum völligen Ablauf der Permanganatreduktion bis zur Stufe der Manganoionen nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 11\,HCO_2H = 2\,Mn(HCO_2)_2 + 2\,KHCO_2 + 5\,CO_2 + 8\,H_2O. \quad (9)$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden nach der Formel:

$$K_2 = \frac{1}{(A-B)\cdot\vartheta}\cdot\ln\cdot\frac{B\cdot(A-x)}{A\cdot(B-x)} \quad (10)$$

berechnet. Dieser Rechnung wurden bei den K_2-Werten die stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (9), bei den K_2'-Werten die der Beziehung

$$2\,KMnO_4 + 3\,KHCO_2 + 3\,H_2O = 2\,Mn(OH)_4 + 2\,K_2CO_3 + KHCO_3 \quad (11)$$

zugrundegelegt. Bezüglich der Versuchsmethodik verweise ich auf das bereits in der ersten Arbeit dieser Reihe[2]) Gesagte. Die Reaktionstemperatur war in allen Fällen 15·3 bis 15·4°. Der Versuch 0, dessen

---

[1]) Ber. **36**, 2735 (1903).

[2]) Loc. cit., S. 38 ff.

Geschwindigkeitskoeffizienten in der Tabelle 1 zum Vergleiche angegeben sind, ist identisch mit dem Versuch 9 in der ersten Arbeit[1]).

Tabelle 1.

ϑ	Versuch 0		Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3	
	C_{NaF} 0·000		C_{NaF} 0·001		C_{NaF} 0·010		C_{NaF} 0·100	
	K_2	K_2'	K_2	K_2'	K_2	K_2'	K_2	K_2'
1	9·4	9·5	12·2	12·3	27·4	28·2	87·3	86·1
2	9·3	9·4	12·1	12·4	27·3	28·1	77·3	89·1
3	9·4	9·7	12·1	12·6	26·8	28·3	69·6	95·6
4	9·4	9·7	12·0	12·6	26·2	29·7	64·0	100·4
5	9·4	9·9	—	—	—	—	58·1	106·1
6	9·5	10·1	—	—	—	—	52·6	113·8
7	9·6	10·5	12·1	13·3	24·6	31·2	—	—
8	9·6	10·5	—	—	—	—	43·4	240·8
10	9·6	10·7	12·2	14·1	22·8	32·8	34·7	—
12	9·5	11·0	—	—	—	—	30·8	—
15	9·4	11·2	11·7	14·9	19·5	36·1	25·0	—
20	9·2	11·9	11·1	15·7	16·6	43·1	18·8	—
25	8·9	12·6	10·4	16·7	13·5	52·9	15·1	—
30	8·4	13·3	9·6	17·5	12·0	—	—	—
40	7·6	15·1	8·3	21·4	9·4	—	—	—
60	5·9	—	6·1	—	—	—	—	—
80	—	—	4·6	—	4·7	—	5·0	—
100	3·8	—	—	—	—	—	—	—
200	—	—	1·9	—	—	—	—	—

In dem Versuche ohne Fluoridzusatz zeigen die K_2-Werte nur ein sehr geringes anfängliches Ansteigen und während des ersten Teiles der Reaktion eine deutliche Konstanz. Die letztere ist ein Zeichen dafür, dass bei der vorhandenen geringen Wasserstoffionenkonzentration, beim Fehlen jeglicher komplexbildender Anionen, Manganiionen durch eine nach Gleichung (6) verlaufende Zwischenreaktion nur in sehr geringer Menge entstehen und in der ersten Phase auch nur wenig Mangansuperoxyd durch den Akzeptor reduziert wird. Die K_2'-Werte steigen bis zum Erreichen des Oxydationswertes des vierwertigen Mangans um etwa 59% ihres ersten Wertes an.

Die Wirkung des Zusatzes äussert sich zunächst im Sinne einer erheblichen Reaktionsbeschleunigung, welche die in neutraler Lösung beobachtete um ein Mehrfaches überschreitet. Weiter zeigen die K_2-Werte eine stark ausgeprägte sinkende Tendenz, wie sie immer bei Folgereaktionen sich findet. Dieses mit steigendem Fluoridzusatz immer stärker werdende Sinken deutet in unserem Falle auf eine Geschwindig-

[1]) Loc. cit., S. 51.

keitssteigerung der zweiten Teilreaktion, der Mangansuperoxydreduktion hin. Die K_2'-Werte zeigen ebenfalls eine stärker hervortretende Störung, nämlich ein sehr kräftiges Ansteigen innerhalb eines Versuches. Dieses beträgt in den drei unter Zusatz von Natriumfluorid durchgeführten Versuchen etwa 72, 88 und 176% des jeweilig ersten Konstantenwertes.

In schwach saurer Lösung ist der Einfluss reaktionsfremder komplexbildender Anionen daher ein vierfacher:

1. Wirkt er im Sinne einer normalen Neutralsalzbeschleunigung.

2. Wird die primäre Permanganatreduktion zu Manganimanganat durch Zurückdrängung der Dissoziation der Ameisensäure und die damit verbundene Verringerung der freien, verzögernd wirkenden Wasserstoffionen beschleunigt.

3. Wird die Bildung von Manganikomplexen begünstigt; die durch Dissoziation derselben entstehenden Manganiionen reagieren infolge des rascheren Verlaufes der Reaktion (1) und infolge der verminderten Wasserstoffionenkonzentration vorwiegend nach der Gleichung:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot}. \tag{12}$$

4. Das so entstandene $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ kann unter den gegebenen Verhältnissen mit den zugesetzten Neutralsalzanionen Komplexe bilden; es wird nicht mehr wie früher ausschliesslich durch einen nach der Gleichung:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O = Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot} \tag{13}$$

verlaufenden Teilvorgang aus der Reaktion genommen. Durch die fortgesetzte Dissoziation dieser Mangansuperoxydkomplexe und durch die vermehrte Entstehung von nach Gleichung (12) weiterreagierenden Manganiionen bilden sich im Laufe der ersten Phase des Gesamtprozesses mehr Mangansuperoxydionen als beim Reaktionsverlauf ohne Zusatz, welche auch mehr Formiationen oxydieren, und durch den damit verbundenen vermehrten Umsatz in dieser Reaktionsperiode das scharfe Ansteigen der K_2'-Werte bedingen, welches in den Zahlen der Tabelle 1 deutlich zum Ausdruck kommt.

Es besteht, wie die Versuche zeigten, tatsächlich ein sehr weitgehender Unterschied in der Wirksamkeit komplexbildender Anionen auf den Reaktionsverlauf der Permanganatreduktion in neutraler und schwach saurer Lösung. Weiter wird durch die Versuchsresultate, die schon in der ersten Arbeit ausgesprochene Ansicht, dass nur die Mangansuperoxydionen und nicht der undissoziierte Niederschlag weiterreduziert werden können, gestützt. Zur Bildung solcher Ionen

ist aber die Anwesenheit von Wasserstoffionen erforderlich, welche auch eine wenigstens vorübergehende Beständigkeit der ersteren in der Lösung ermöglicht. In neutraler und alkalischer Lösung ist die Entstehung von Mangansuperoxydionen ausgeschlossen.

Trotzdem ist jedoch bei Abwesenheit von Permanganat eine Sauerstoffabgabe seitens der Manganite auch in alkalischer Lösung möglich und scheint dabei das Anion MnO_3'' eine wesentliche Rolle zu spielen. Ich selbst konnte bei den Reaktionen Manganat-Formaldehyd und Manganat-Formiat[1]) eine, wenn auch nur geringe Weiterreduktion des Manganits feststellen. Vor kurzer Zeit haben Feigl und Weiner[2]) eine ähnliche Erscheinung bei der Reaktion Permanganat-Arsenit in alkalischer Lösung beobachtet und quantitativ verfolgt.

Doch komplizieren einerseits Adsorptionserscheinungen, andererseits der geringe Sauerstoffdissoziationsdruck und der heterogene Charakter dieser Prozesse, sowie eine in einzelnen Fällen ausser Zweifel stehende Mitwirkung des Luftsauerstoffs das Reaktionsbild derartig, dass ohne eingehende Versuche ein endgültiges Urteil über den Manganitabbau nicht gefällt werden kann. Verschiedene Anzeichen sprechen jedoch dafür, dass auch in diesem Falle die von mir in den früheren Arbeiten dieser Reihe entwickelte Sauerstoffabspaltungstheorie der Oxydationsprozesse voll Geltung hat.

Offen bleibt auch noch die Frage nach der intermediären Bildung von Manganiionen bei der Reaktion (8). Die bereits erwähnten Versuche Skrabals und das beobachtete Auftreten von Manganihydroxyd als Zwischenprodukt bei der elektromotorischen Reduktion des Mangansuperoxyds deuten zwar darauf hin, bei unserer Reaktion konnten sie jedoch nicht nachgewiesen werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 289 (1923); **107**, 268 (1923).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **64**, 302 (1924).

Zur Selbstzersetzung der Permanganate.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Eingegangen am 10. 1. 25.)

Bereits in meinen früheren Arbeiten über die Permanganatreduktion[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass grundlegende Unterschiede im Reaktionsverlauf derselben in saurer und neutraler Lösung vorhanden sind. Während in stark saurer Lösung das dreiwertige Mangan die wichtigste Zwischenstufe im Reduktionsprozess vorstellt, tritt in neutraler Lösung (als Produkt einer Nebenreaktion auch schon in schwächer saurer Lösung) eine neue Zwischenstufe von Bedeutung hervor, in welcher das Mangan fünfwertig ist. Sie ist als Anion von der Formel MnO_4''' bzw. H_2MnO_4' zu formulieren, und konnte ihre Bildung, obwohl sie unter den Versuchsbedingungen nicht beständig war, durch zahlreiche Versuche auf indirektem Wege nachgewiesen werden.

Schon bei Annäherung an die Neutralität tritt ein ziemlich scharf ausgeprägter Zweiphasenverlauf der Permanganatreduktion auf, der dadurch charakterisiert ist, dass im ersten Teil des Gesamtprozesses das Permanganat durch den Akzeptor zu manganiger Säure reduziert wird, während in der Endperiode die letztere nach Massgabe der vorhandenen Wasserstoffionen sich unter Bildung von Manganoionen weiter umsetzt. Ich konnte ausserdem feststellen, dass eine ganze Reihe von Störungen nur bei Gegenwart von Wasserstoffionen auftritt, und dies gilt vor allem für die charakteristische Erscheinung der An-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 464 (1924). In dieser Abhandlung finden sich meine früheren Arbeiten zitiert.

fangsbeschleunigung, welche sich besonders ausgeprägt bei der Reaktion Permanganat-Oxalsäure vorfindet. Sie verschwindet in neutraler Lösung vollkommen, so dass z. B. die Reaktion Permanganat-Formiat bei völliger Abwesenheit von Wasserstoff- und Hydroxylionen störungsfrei nach der zweiten Ordnung verläuft.

Was nun die Selbstzersetzung von Kaliumpermanganat anbelangt, so hat Skrabal[1]) festgestellt, dass auch dieser Vorgang in stark saurer Lösung unter Keimungserscheinungen verläuft. In einer später erschienenen Arbeit haben Sarkar und Dhutta[2]) dieses Resultat bestätigt und fanden im abwechselnden Verlauf der Manganitbildung durch eine Reaktion zwischen Akzeptor bzw. Manganoion und Permanganat und einer Manganitreduktion durch Wasserstoffionen die Ursache für die unbegrenzte Reduktionswirkung organischer Stoffe auf Permanganatlösungen bei höheren Temperaturen. Während ältere Arbeiten über die Reduktionswirkung von manganithaltigen Niederschlägen auf Kaliumpermanganat[3]) noch keine Klarheit darüber geben, ob letzteres tatsächlich durch Einwirkung des Manganits weiter abgebaut wird, weisen Sarkar und Dhutta einwandfrei nach, dass von einer solchen Wirkung nur dann gesprochen werden kann, wenn Wasserstoffionen vorhanden sind.

Ich selbst habe in einer Arbeit über die Reaktion Permanganat-Formiat in neutraler Lösung[4]) nachgewiesen, dass es auch bei Anwendung erheblicher Überschüsse an komplexbildenden Anionen unmöglich ist, bei Abwesenheit von Wasserstoffionen den Oxydationswert von vierwertigem Mangan zu unterschreiten, und damit dargetan, dass jene Zwischenreaktionen, welche in saurer Lösung die Ursache der Induktionserscheinungen sind, in neutraler Lösung nicht mehr verlaufen können. Hierdurch war die Vermutung nahegelegt, dass auch die Selbstzersetzung von neutralen Permanganatlösungen ohne Keimungserscheinungen verläuft, und gelten die weiter unten angeführten Versuche der vorläufigen Aufklärung dieser Tatsache.

Die verwendeten Kaliumpermanganatlösungen (die Standardlösung war zehnteläquivalentnormal) wurden aus chemisch reinem Präparat und reinem, mit geringen Mengen Kaliumpermanganatlösung destillier-

---

[1]) Skrabal und Preiss, Monatsh. f. Chemie **27**, 503 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 225 (1910).

[3]) Die Anführung der hierhergehörigen Literatur muss aus Raumersparungsrücksichten unterbleiben. Sie ist in genügender Vollständigkeit in den Arbeiten Skrabals und bei Sarkar und Dhutta sowie auch in meinen früheren Arbeiten zusammengestellt.

[4]) J. Holluta und N. Weiser, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 489 (1922).

tem Wasser hergestellt. Nach mehrtägigem Stehen, als angenommen werden konnte, dass alle noch vorhandenen Verunreinigungen bereits vollständig oxydiert waren, wurde die Lösung über ausgeglühtem Asbest filtriert und dann erst zu den Versuchen verwendet. Zur Verdünnung wurde stets ausgekochtes destilliertes Wasser benutzt.

Schon die in nachstehender Tabelle angeführten Versuche zeigen die ausserordentliche Beständigkeit der auf diese Weise hergestellten, sehr verdünnten Permanganatlösungen. Sie wurden ebenso wie die späteren Versuche auf folgende Weise durchgeführt. In Jenaglaskolben mit langem schmalen Hals von etwa 300 ccm Inhalt wurde die Permanganatlösung auf das gewünschte Mass verdünnt und der Kolben sodann mit einem lockeren kugelförmigen Glasverschluss versehen. Auf einer Reihe gleichartiger, miteinander kommunizierender Wasserbäder, die sich in einem abschliessbaren Abzugsraum befanden, wurden nun vier gleiche Reaktionsvolumina die angegebene Zeit hindurch erwärmt. Als Anfangspunkt der Reaktion wurde jener Zeitmoment genommen, in welchem sich das erste Wasser auf der Verschlusskugel kondensierte. Die Versuchstemperatur war in allen Versuchen 99°, und war im allgemeinen bis auf ± 1° konstant. Nach den angegebenen Zeiten wurde das Wasserbad abgestellt, die Kolben durch fliessendes Wasser rasch abgekühlt, etwas festes Kaliumjodid hinzugefügt, mit stets der gleichen Menge $^1/_4$ norm. Schwefelsäure angesäuert und die noch vorhandene Menge von höheren Oxydationsstufen des Mangans durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfatlösung ermittelt.

Tabelle 1.
0·004009 Mole $KMnO_4$ im Liter.

Versuch Nr.	Dauer der Einwirkung Min.	Verbrauch an ccm $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
1	0	24·98
2	240	25·00
3	480	24·99
4	720	24·98

Tabelle 2.
0·0040095 Mole $KMnO_4$ im Liter.

Versuch Nr.	Dauer der Einwirkung Min.	Verbrauch an ccm $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$
5	0	25·05
6	180	25·05
7	600	25·05

Die Versuche in Tabelle 1 zeigen, dass auch bei zwölfstündiger Erwärmung auf nahezu Siedetemperatur keinerlei Zersetzung eintritt. Die in Tabelle 2 verzeichneten Versuche wurden unter Zusatz von 1 ccm $^1/_{200}$ norm. Manganosulfatlösung durchgeführt und dienten der Feststellung, ob durch das ausfallende hydratische Kaliummanganit

eine Zersetzung in Gang gebracht bzw. erleichtert werde. Sie zeigen ein durchaus negatives Resultat, ebenso wie eine Reihe von unter Zusatz geringster Mengen von Natriumoxalat durchgeführter Versuche.

Wird die Verdünnung hingegen gesteigert, so zeigt sich bald der Eintritt einer selbst bei Siedetemperatur sehr langsam verlaufenden Zersetzung auch bei vollkommen reinen Lösungen. Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Resultate der kinetischen Verfolgung dieses Vorganges in zwei Versuchsreihen. Unter $(a-x)$ ist diejenige Anzahl von Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfatlösung angegeben, die dem zur Zeit ϑ noch vorhandenen Gehalt der Versuchslösung an höheren Manganoxyden entspricht. Unter $(a'-x)$ sind diese Werte umgerechnet unter Berücksichtigung der Tatsache, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen Manganite das Endprodukt der Selbstzersetzung des Permanganates bilden.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	ϑ in Min.	$(a-x)$	$(a'-x)$	$10^{-6} \cdot K_1$	$10^{-6} \cdot K_1'$
8	—	42·95	25·77	—	—
9	185	42·59	25·41	4·6	7·6
10	380	42·39	25·21	3·5	5·8
11	512	42·01	24·83	4·4	7·2
12	1000	40·89	23·71	4·9	8·3
13	1440	40·30	23·12	4·5	7·5
			Mittel:	4·6	7·6

Tabelle 4.

Versuch Nr.	ϑ in Min.	$(a-x)$	$(a'-x)$	$10^{-6} \cdot K_1$	$10^{-6} \cdot K_1'$
14	—	45·19	27·11	—	—
15	180	44·73	26·65	5·8	9·6
16	248	44·67	26·59	4·7	7·9
17	376	44·61	26·53	3·5	5·8
18	960	43·41	25·33	4·4	7·1
			Mittel:	4·5	7·7

Die Anfangskonzentration betrug in den Versuchen 8 bis 18 0·0020038 Mole $KMnO_4$ im Liter. Die K_1-Werte wurden nach der bekannten Formel für eine Reaktion erster Ordnung unter Zugrundelegung der $(a-x)$-Werte, die K_1'-Werte mit Hilfe der $(a'-x)$-Werte berechnet. Da die Geschwindigkeitskoeffizienten definitionsgemäss von der Dimension, in welcher der Reaktionsfortschritt gemessen wird,

unabhängig sind, so konnte von einer Umrechnung in Reaktionsäquivalente abgesehen werden.

Obwohl die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten deutlich Versuchsfehler aufweisen, die in der gewählten, dem vorläufigen Charakter dieser Versuche angepassten Versuchsanordnung begründet sind, schwanken sie doch alle um einen Mittelwert. Es ist kein Anzeichen für eine Anfangsbeschleunigung zu beobachten und ergibt sich somit das erwartete Resultat.

Eine kleine Anzahl von Versuchen wurde weiter ausgeführt, um einen Überblick über die zersetzende Wirkung von hydratischen Manganoxyden bzw. Manganiten zu gewinnen. Aus ihrer Reihe sei nur einer hervorgehoben, bei dem 40 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung mit 0·098 g hydratischen Mangandioxydes versetzt und mehrere Tage lang zum Sieden erhitzt wurden. Der MnO_2-Gehalt des verwendeten Hydrates betrug 39·49%. Es konnte keine Spur einer Zersetzung nachgewiesen werden. Somit erscheint das schon von Sarkar und Dhar erhaltene Resultat bestätigt, dass Manganite in neutraler Lösung nicht zersetzend auf Kaliumpermanganatlösungen einwirken.

Demzufolge muss betont werden, dass die in der Massanalyse verwendeten Permanganatlösungen ihren Titer nicht auf Grund eines eventuellen Gehaltes an „die Zersetzung induzierenden Niederschlägen" ändern. Wohl aber ist es möglich, dass die Wasserstoffionen, welche sich bei der primären Oxydation der Verunreinigungen neben hydratischem Manganit bzw. Mangandioxyd bilden, die weitere Selbstzersetzung des Permanganats fördern, ja verursachen. Der Mechanismus dieses Vorganges wäre ähnlich dem von Sarkar und Dhar für die unbegrenzte Reduktionswirkung organischer Stoffe auf Kaliumpermanganatlösung gegebenen anzunehmen.

Bei der Selbstzersetzung chemisch reiner, verdünnter Permanganatlösungen, die frei von Hydroxyl- und Wasserstoffionen sind, fällt zunächst auf, dass diese um so leichter erfolgt, je verdünnter die Lösung ist. Dies spricht für eine direkte Beteiligung des Wassers an diesem Vorgang. Die angenäherte Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung in unserem Fall legt es nahe, auch hier eine Reaktion erster Ordnung als geschwindigkeitsbestimmend anzunehmen. Man wird zwangsläufig zu dem Schluss geführt, dass als primäres Produkt der Selbstzersetzung das Anion H_2MnO_4' entsteht, welches, unter den gegebenen Bedingungen nicht beständig, sofort in Permanganat und Manganit, bzw. hydratisches Mangandioxyd zerfällt. Die Gleichungen:

$$3(MnO_4' + H_2O = H_2MnO_4' + O) \quad \text{messbar langsam} \quad (1)$$
$$3H_2MnO_4' + 2H_2O = MnO_4' + 2Mn(OH)_4 + 2OH' \quad \text{unmessb. rasch} \quad (2)$$

beschreiben sonach die bei dem genannten Prozess sich abspielenden Teilvorgänge.

Nach den Forschungen Morses[1]) kann in neutralen Lösungen eine weitere Sauerstoffabgabe seitens des Manganits als festgestellt gelten. Es liegt somit im Bereich der Möglichkeit, dass auch die Selbstzersetzung des Permanganats in neutraler Lösung über die Oxydationsstufe des vierwertigen Mangans hinaus erfolgen kann. Gerade die Arbeiten des Ebengenannten beweisen aber auch, dass ein solcher Manganitabbau bei Abwesenheit von Wasserstoffionen erst dann erfolgt, wenn kein Permanganat mehr sich in der Lösung befindet, und dass bei Gegenwart des letzteren das Manganit beliebig lange seine ursprüngliche Zusammensetzung beibehält. Der weitere Zersetzungsvorgang des Manganits kann daher als mit der Permanganatzersetzung organisch nicht zusammenhängend von dieser abgetrennt werden, so dass das erstgenannte tatsächlich als Endprodukt des letztangeführten Vorganges betrachtet werden kann.

Im Lichte dieser Anschauung der primären Bildung von Manganitmanganat bei der Selbstzersetzung der Permanganate in neutraler Lösung gewinnt auch die pyrometrische Selbstzersetzung dieser Stoffe ein neues Bild. Moles hat vor kurzem mit seinen Mitarbeitern dieses Problem wieder aufgenommen, nachdem Askenasy und Solberg[2]) sich vor längerer Zeit für einen Verlauf dieses Vorganges nach der Gleichung:

$$10KMnO_4 = 2K_2MnO_3 + (3K_2MnO_4 + 5MnO_2) + 6O_2 \quad (3)$$

entschieden hatten. Der eingeklammerte Ausdruck sollte eine chemische Verbindung sein.

Nun fand Moles[3]), dass bis etwa 500° stets freies Mangandioxyd vorhanden war, das sich weiter zersetzte. Beim genaueren Studium der Arbeiten Moles' schien es mir, als ob damit ein Beweis für die primäre Bildung von Manganitmanganat auch unter diesen Bedingungen erbracht worden sei. Ich schrieb hierüber an Herrn Prof. Moles, der die Freundlichkeit hatte, mir sämtliche über diesen Gegenstand von ihm erschienenen Arbeiten einzusenden. Dabei vertrat ich die

---

[1]) Ber. **30**, 48 (1897).

[2]) Nernstfestschrift, S. 52 (1912).

[3]) Moles und Crespi, Ann. de la Soc. Esp. de Fi. y Qu. **20**, 553, 693 (1922); **21**, 305 (1923); Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 337 (1922).

Anschauung, dass das Kaliumpermanganat sich primär nach der Gleichung:

$$10\,KMnO_4 = 6\,KMnO_3 + 2\,K_2MnO_3 + 2\,MnO_2 + 6\,O_2 \qquad (4)$$

zersetze. Das nicht allzubeständige Manganitmanganat, das unter diesen Umständen in seiner alkaliärmeren Form anzunehmen war, könnte sich weiter nach der Gleichung:

$$3(2\,KMnO_3 = K_2MnO_4 + MnO_2) \qquad (5)$$

umsetzen, so dass das in den Produkten der Permanganatzersetzung nachgewiesene Manganat erst als sekundär entstanden zu werten wäre. Es bestünde ferner die Möglichkeit des Zusammentrittes des nach Gleichung (4) gebildeten Manganits mit dem nach Gleichung (5) entstandenen Manganats zu einer festen Lösung, welche Ansicht besonders durch die Arbeiten Sackurs und Bahrs[1]) gestützt erschien. Bei Zutreffen dieser Vermutung müssten noch, nach Abgabe des nach Gleichung (4) gebildeten Sauerstoffes, die beiden freien Mangandioxydmoleküle leicht zersetzlich sein und ein weiteres Sauerstoffmolekül abgeben.

Herr Prof. Moles schloss sich der eben kurz skizzierten Anschauung an und teilte mir eine Reihe von Versuchsresultaten mit, die geeignet erschienen, die primäre Bildung von Manganitmanganat zu bestätigen. Mit Bewilligung des Genannten führe ich diese Resultate im Nachstehenden an.

Es entwickeln beim Erhitzen bis etwa 500°: $KMnO_4$ 14·4, $RbMnO_4$ 15·0 und $CsMnO_4$ 14·0 Liter Sauerstoff, während theoretisch nach Gleichung (3) 13·34 Liter entweichen sollten. Bei weiterer Zersetzung von 2 Molen MnO_2 kommen noch 1·12 Liter dazu, so dass theoretisch nach Gleichung (4) insgesamt 14·46 Liter Sauerstoff gebildet werden sollten. Die gefundenen Zahlen stimmen besonders beim Kaliumpermanganat sehr gut mit diesem theoretischen Wert überein, was somit die primäre Entstehung von Manganimanganat auch beim thermischen Zerfall der Permanganate wahrscheinlich macht.

Es sei noch hinzugefügt, dass, gleichfalls nach Mitteilung Prof. Moles', bei der pyrometrischen Selbstzersetzung der Erdalkalipermanganate auch die restlichen drei nach Gleichung (5) entstandenen Moleküle MnO_2 leicht zersetzbar werden, welche Tatsache für die Bildung einer festen Lösung bzw. Verbindung von der Formel

$$(3\,K_2MnO_4 + 2\,K_2MnO_3)$$

spricht.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 73, 101 (1912).

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass selbst nach vielstündigem Erhitzen am Wasserbad neutrale Permanganatlösungen von der molaren Konzentration 0·004 auch dann nicht zersetzt werden, wenn durch Zusatz geringer Mengen von Manganosalzen die Bildung von Mangansuperoxydhydratniederschlägen veranlasst wird.

Die Resultate Sarkars und Dhars, nach welchen vierwertige Manganoxydniederschläge in neutraler Lösung auch auf konzentriertere Permanganatlösungen nicht zersetzend einwirken, wurden bestätigt.

Durch kinetische Messungen wurde wahrscheinlich gemacht, dass bei der Selbstzersetzung von sehr verdünnten Permanganatlösungen bei Siedetemperatur keine Keimungserscheinungen auftreten, und dass als Primärprodukt dieses Vorganges Manganitmanganat entsteht, welches sich unter den gegebenen Bedingungen momentan in Permanganat und Manganit zersetzt.

Auf Grund der Arbeiten von Moles und Crespi wurde die Ansicht vertreten, dass auch beim thermischen Zerfall der Permanganate primär $KMnO_3$ als Derivat des fünfwertigen Mangans entsteht, das jedoch je nach der Natur des Kations mehr oder weniger leicht unter Bildung von K_2MnO_4 und MnO_2 weiter zerfällt. Diese Ansicht konnte auf Grund hier erstmalig veröffentlichter Versuchsresultate Prof. Moles' gestützt und begründet werden.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. E. Moles für die freundliche Erlaubnis, seine noch unveröffentlichten Resultate in dieser Arbeit anzuführen, meinen besten Dank zu sagen.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. IX.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 3. 12. 24.)

1. In einer Reihe von Arbeiten[1]) unter obigem Titel mit Bruins, Helderman und Kooy veröffentlicht, lenkten wir die Aufmerksamkeit darauf und wiesen qualitativ und quantitativ nach, dass die physikalischen Konstanten der Stoffe, welche man bisher ermittelt hat, sich häufig auf metastabile Gemische unbekannter Zusammensetzung der Modifikationen jener Stoffe beziehen, so dass diesen, ganz zufälligen, Werten eine Bedeutung nicht beigelegt werden kann. Bedeutung erhalten dieselben erst dann, wenn diese Konstanten für die reinen Modifikationen bestimmt werden. Dass infolgedessen Fehler von z. B. 5% bzw. 9% auftreten können, wiesen wir bereits nach in dem Falle des Cadmiumjodids sowie in demjenigen des Ammoniumnitrats. Aber auch viel grössere Fehler können in derartigen Fällen vorkommen[2]).

Im nachstehenden beabsichtigen wir die Aufmerksamkeit auf zwei neue Fälle zu lenken, welche wiederum zeigen, wie notwendig es ist, dass man sich bei der Bestimmung der physikalischen Konstanten fester Stoffe davon überzeugt, tatsächlich die reinen Modifikationen des betreffenden Stoffes in Händen zu haben, wenn man sich nicht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 450, 465, 471 (1920); **109**, 81, 97, 100, 109 (1924); **113**, 145 (1924).

[2]) Die magnetische Suszeptibilität des grauen Zinns ist nach Honda nicht nur ihrem Vorzeichen nach von der des weissen verschieden, sondern ist mehr als zehnmal so gross wie letztere. Das Vorhandensein nur weniger Prozente der einen Modifikation neben der anderen würde in diesem Falle somit zu ganz ausserordentlich grossen Fehlern führen. Vgl. Honda, Ann. d. Physik **32**, 1027 (1910).

dem Erhalten von ganz wertlosen Resultaten aussetzen will. Die hier zu erörternden Fälle betreffen die Bestimmung der spez. Wärmen des weissen (tetragonalen) Zinns und des grauen Zinns bei Temperaturen, welche zwischen 18° C. und dem absoluten Nullpunkt liegen, sowie die Bestimmung der Umwandlungswärme der genannten Modifikationen.

2. Zunächst sei hier daran erinnert, dass unsere früheren Untersuchungen[1]) ergeben haben, dass diese beiden Modifikationen enantiotrop sind, und zwar in dem Sinne, dass unterhalb der Umwandlungstemperatur (+ 18° C.) das graue Zinn, oberhalb derselben das weisse Zinn stabil ist. Die Verzögerungserscheinungen bei der Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation sind aber derart hartnäckig, dass das weisse Zinn bis zu sehr tiefen Temperaturen im metastabilen Zustande existenzfähig bleibt. Es ist denn auch dieser Tatsache zuzuschreiben, dass die Stabilisierung bei tiefer Temperatur (die Umwandlung des weissen Zinns in das graue, die Zinnpest) erst so spät entdeckt worden ist.

3. Zwar haben wir früher die Mittel beschrieben, welche die Stabilisierung beschleunigen (Zusatz von Keimen grauen Zinns, sowie von Elektrolytlösungen bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur, wobei auf die Tatsache zu achten ist, dass ein Temperaturoptimum vorliegt, welches von der Vorgeschichte des betreffenden Materials abhängt), so dass es möglich geworden ist, unbegrenzt grosse Mengen des grauen Zinns in nicht zu langen Zeiträumen (Tagen, Wochen) darzustellen, doch haben wir absichtlich vermieden, die physikalischen Konstanten des grauen Zinns (wie Dichte, spez. Wärme, Umwandlungswärme usw.) anzugeben, weil unsere Untersuchungen in dieser Richtung nie derart ausgeführt waren, dass wir die Sicherheit hatten, die vollkommen reine, graue Modifikation dargestellt zu haben. Dementsprechend schrieben wir nach Abschluss dieses Teiles unserer Untersuchungen in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie[2]): „Graues Zinn. Das spez. Gewicht dieser Modifikation ist bisher nicht genau ermittelt worden; die Messungen von Schertel, Rammelsberg, Hjelt und Stockmeier beziehen sich alle auf Gemische von grauem und weissem Zinn, doch dürfte es in der Nähe von 5·8 bei 15° C. liegen.“ Und weiter: „Dem von Bunsen ermittelten Werte für die spez. Wärme des grauen Zinns (er fand dafür 0·0545) kann keine Bedeutung beigelegt werden, da das von ihm untersuchte Prä-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900); **48**, 243 (1904); **50**, 225 (1905); **53**, 625 (1908); **68**, 214 (1909).

[2]) Band **3** (2), 556 (1909), Leipzig.

parat offenbar ein Gemenge von weissem (tetragonalem) und grauem Zinn gewesen ist."

Ist man nicht sicher, dass das zu untersuchende Material aus einer einzigen, reinen Modifikation besteht, so wird die Bestimmung physikalischer Konstanten an diesem Material selbstverständlich völlig wertlos.

Nun ist aber die Darstellung eines solchen reinen Präparates häufig ziemlich schwierig, und dies ist ganz besonders der Fall beim Zinn, wo die Stabilisationsverzögerungen so besonders hartnäckig sind. Dementsprechend ist es in diesem Falle nicht leicht, ein scharfes Kriterium für die völlige Umwandlung in die betreffende Modifikation zu finden. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache wird man im folgenden den Beweis finden, dass es bis heute nicht gelungen ist, ein Präparat von grauem Zinn herzustellen, das den Anforderungen genügt, die hier unerlässlich sind.

4. Während der letzten zwölf Jahre ist von mehreren Seiten der Versuch gemacht worden, die spez. Wärmen der beiden Modifikationen des Zinns, welche uns hier interessieren, genau zu ermitteln: Wigand[1]), Brönsted[2]) und vor kurzem Lange[3]) haben sich mit diesem Problem befasst.

Die erste Wigandsche Arbeit[4]) kann hier ausser Betracht gelassen werden, da er die darin erhaltenen Resultate später selbst zurückgezogen hat.

Auch seine zweite Arbeit soll hier nicht weiter besprochen werden, da nur dann richtige Resultate zu erwarten sind, wenn auch auf die chemische Reinheit der zu derartigen Messungen benutzten Materialien die nötige Sorgfalt verwendet worden ist. Nun sagt aber Wigand selbst: „Eine Untersuchung der Präparate auf ihren Gehalt an reinem Zinn wurde unterlassen, da es im wesentlichen nur auf das Vorzeichen der Differenz der spez. Wärmen beider Modifikationen ankam."

5. Brönsted teilt über das von ihm benutzte Material bei der Bestimmung der mittleren spez. Wärme zwischen 0° und 19° C. folgendes mit:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 38 (1914).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 343 (1924).

[4]) Marb. Ber. 1906, S. 196; Ann. d. Physik **22**, 64 (1907).

„1. Weisses (tetragonales) Zinn. Reinstes Metall von Kahlbaum bezogen: 0·05386; 0·05383; 0·05379; 0·05374; 0·05389; Mittel 0·05382.

2. Graues Zinn. Aus dem benutzten reinen weissen Zinn bei ÷ 20° hergestellt, ohne Anwendung eines Lösungsmittels: 0·04950; 0·04972; 0·04971; 0·04964; 0·04951; Mittel 0·04962. Als Differenz ergibt sich hier

$$c_w - c_g = 0{\cdot}00420.$$

3. Weisses Zinn. Aus dem in Versuch 4 angewandten grauen Zinn bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 80° dargestellt: 0·05481; 0·05473; 0·05466; Mittel 0·05473.

4. Graues Zinn. Dieses Präparat wurde aus geraspeltem weissem Zinn mittels alkoholischer Pinksalzlösung bei ÷ 20° dargestellt: 0·05056; 0·05056; 0·05065; Mittel 0·05059."

Wir sehen, dass die unter den Abschnitten 3 und 4 angeführten Werte etwas höher sind, als die zuerst angeführten, was leicht zu erklären ist. Bei der Behandlung mit der alkoholischen Salzlösung wird ein Teil des Metalles oxydiert, wodurch eine Erhöhung der spezifischen Wärme stattfindet. Die Differenz der spezifischen Wärmen wird dadurch nur sehr wenig beeinflusst, da die Oxydmenge in den beiden Modifikationen dieselbe ist. Tatsächlich ergibt sich aus den Abschnitten 3 und 4:

$$c_w - c_g = 0{\cdot}00414.$$

6. In seiner zweiten Arbeit ermittelte Brönsted die wahren spez. Wärmen der beiden Modifikationen bei einer Anzahl von Temperaturen zwischen 79·8 und 288·1 abs. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Messungen.

Seiner Abhandlung entnehmen wir noch folgende Daten, welche für unsere weiteren Ausführungen von Bedeutung sind. „Als Kalorimeter diente bei meinen Versuchen ein Silbergefäss, das etwa 150 g graues Zinn fassen konnte. Das Kalorimeter wurde zuerst mit grauem Zinn gefüllt und dann mit Woodschem Metall luftdicht zugelötet. Wenn die Versuche mit der grauen Modifikation beendet waren, wurde das Kalorimeter mit Inhalt ungeöffnet eine Stunde auf 60° erhitzt, wobei die Umwandlung in weisses Zinn sich vollzieht. Das in dieser Weise hergestellte weisse Zinn war bei der Temperatur der flüssigen Luft vollkommen beständig, bei — 20° wandelte es sich aber langsam in graues Zinn um, so dass es hier nötig war, nicht-umgewandeltes weisses Zinn zu verwenden. Bei Versuchen bei 0° und in flüssiger Luft zeigten sich die beiden Präparate von weissem Zinn identisch."

Da Brönsted in seiner zweiten Mitteilung nichts Näheres über die dabei benutzten Zinnpräparate andeutet, haben wir ihn um weitere Daten gebeten. Er teilte uns dann freundlichst folgendes mit: „In den beiden Arbeiten wurde reines Zinn in Stangen von Kahlbaum benutzt. Soweit ich sehen kann, wurde in der zweiten Arbeit das graue Zinn frisch hergestellt; die Präparate waren also sicher nicht identisch, wenn auch von gleicher Provenienz.“

Tabelle 1.
Atomwärme (c_g) von grauem und (c_w) von weissem Zinn (Brönsted).

T	(c_g)	(c_w)
79·8	3·80	4·64
87·3	4·07	4·87
94·8	4·30	5·07
194·9	5·66	6·20
197·2	5·71	6·23
205·2	5·75	6·25
248·4	5·86	6·36
256·4	5·88	6·37
264·3	5·89	6·38
273·0	5·90	6·39
288·1	5·91	6·40

7. Wir wollen uns nunmehr der vor einigen Monaten veröffentlichten Arbeit von Lange zuwenden. Auch dieser bestimmte die genannten spez. Wärmen, um die erhaltenen Werte zu thermodynamischen Berechnungen verwenden zu können. Seine Messungen umfassen das Temperaturintervall 9·60 bis 286·3 abs. Über die benutzten Präparate des weissen und grauen Zinns wird nur folgendes mitgeteilt: „Das graue Zinn wurde nach den von Cohen gegebenen Vorschriften aus ‚Zinn Kahlbaum‘ hergestellt“ und weiter: „Zu den Messungen (am weissen Zinn) wurden 169·23 g ‚Zinn Kahlbaum‘ verwandt.“ Wir baten Herrn Kollegen Bodenstein in Berlin um nähere Angaben, der uns dann freundlichst im Namen von Herrn Dr. Simon daselbst, welcher sich an der betreffenden Untersuchung beteiligt hatte, folgendes schrieb: „Das weisse Zinn ist in Form der von Kahlbaum gelieferten Stangen benutzt worden; die sind dann geraspelt und nach Ihrer Vorschrift in Pinksalzlösung in graues verwandelt worden unter Verwendung von Keimen von einem Material, das aus dem hiesigen Laboratorium stammte und direkt benutzt, unsinnige Werte ergeben hatte. Aus der Pinksalzlösung ist das graue Zinn abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und in Vakuo getrocknet worden.“

8. Tabelle 2 enthält die Resultate der Langeschen Messungen. Zu dieser Tabelle bemerkt er: „Die gefundenen Werte sind in beiden Fällen[1]) um einen nennenswerten Betrag verschieden gegenüber den Brönstedschen Messresultaten. Nun aber dürfen die hier mitgeteilten Werte von weissem Zinn als sehr gesichert gelten, weil beide Messreihen (mit verschiedenen Apparaturen) gut aneinander anschliessen und bei höheren Temperaturen eine gute Übereinstimmung besteht sowohl mit den Messungen von Behn als auch denen von Jäger und Diesselhorst. Es ist also anzunehmen, dass die Messungen von Brönsted durch einen systematischen Fehler entstellt sind.“

9. Über die Genauigkeit der gefundenen Zahlenwerte für die spez. Wärmen schreibt Lange: „Die Fehlergrenze bei der Bestimmung der auftretenden Temperaturdifferenzen dürfte bei tiefen Temperaturen etwa 1%, oberhalb 150 abs. 1·5% betragen, so dass entsprechend für die einzelnen spez. Wärmen ein Maximalfehler von etwa 1·5 bis 2% anzusetzen sein wäre.“

Tabelle 2.
Atomwärme des grauen und des weissen Zinns (Lange).

Graues Zinn		Weisses Zinn			
		Erste Reihe		Zweite Reihe	
Tm	*AW*	*Tm*	*AW*	*Tm*	*AW*
15·5	0·599	22·4	1·27	9·60	0·206
18·2	0·755	26·9	1·87	10·60	0·266
22·35	1·056	32·7	2·48	11·72	0·346
26·8	1·375	40·9	3·04	12·64	0·435
31·5	1·675	42·5	3·21	13·31	0·477
37·3	2·00	48·0	3·53		
44·9	2·36	56·7	4·06		
52·3	2·80	92·5	5·21		
59·3	3·14	101·1	5·40		
69·5	3·67	286·3	6·27		
92·5	4·42				
102·6	4·73				
283·7	6·13				

Hierin ist *Tm* das arithmetische Mittel von Anfangs- und Endtemperatur in abs. Zählung, *AW* die Atomwärme.

10. Wir wollen die genannten Untersuchungen nunmehr etwas näher betrachten, um nachzusehen, inwiefern dieselben genügend Garantie bieten, dass die dazu verwendeten Präparate des grauen und weissen Zinns den Anforderungen genügen, die hier zu stellen sind.

[1]) D. h. sowohl beim grauen wie beim weissen Zinn.

Sowohl bei Brönsted wie bei Lange sucht man vergebens nach einem Kriterium, das die physikalische Reinheit der Objekte sichert. Weder beim grauen Zinn (siehe oben § 5 unter 2), welches ohne Elektrolytlösung dargestellt wurde, noch bei dem Präparat, welches wohl mit einer Pinksalzlösung in Berührung gebracht worden ist (§ 5 unter 4), wird irgendwelche Andeutung gemacht, welcher man entnehmen könnte, dass die Stabilisation zu grauem Zinn tatsächlich völlig stattgefunden hat. Ausserdem aber beschreibt Brönsted eine Manipulation, die die Vermutung nahe legt, dass das Material, welches er in sein silbernes Kalorimeter brachte, selbst falls es vor dieser Manipulation ganz aus grauem Zinn bestanden hätte, nach derselben, wenigstens teilweise, in die weisse Modifikation umgewandelt ist. Er lötet nämlich das Kalorimeter zu mittels Woodschen Metalles, einer bei 71° schmelzenden Legierung. Nun ist aber, wie unsere früheren Versuche[1]) gezeigt haben, die Umwandlungsgeschwindigkeit des grauen Zinns in das weisse bereits bei 35° sehr gross[2]), und da Silber die Wärme ganz ausserordentlich gut leitet, ist die Wahrscheinlichkeit, dass während des Lötens die Umwandlung, wenigstens teilweise stattgefunden hat, eine grosse. Die Werte, welche für die spez. Wärme des grauen Zinns in dieser Weise gefunden wurden, werden auch hierdurch unsicher.

11. Aber auch dort, wo es sich um die spez. Wärme des weissen Zinns handelt, bleibt eine Unsicherheit bestehen, da nicht näher festgestellt wurde, ob das aus dem grauen Zinn durch Erwärmen auf 60° hergestellte weisse Zinn sich tatsächlich quantitativ in diese Modifikation umgewandelt hatte. Dass dies der Fall gewesen ist, scheint uns inzwischen sehr wahrscheinlich.

12. Wenn wir uns nunmehr den Langeschen Versuchen zuwenden, so erhebt sich auch dort die Frage, wie es bei diesen mit der physikalischen und chemischen Reinheit der verwendeten Präparate stand.

Es ist wohl sicher, dass das von ihm benutzte graue Zinn infolge der verwendeten Darstellungsmethode (Berührung mit Pinksalzlösung) stark oxydiert worden ist. Infolge des vorhandenen SnO_2 steigt die spez. Wärme des Präparates. Aber auch hier fehlt wiederum jegliches Kriterium, dass das weisse Zinn tatsächlich quantitativ in das graue umgewandelt war. Auch die Messungen von Lange können sich

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 588 (1900).

[2]) Negative Katalysatoren für diese Umwandlung sind bisher nicht bekannt geworden.

somit auf Gemische der beiden Modifikationen beziehen, abgesehen von der Verunreinigung durch SnO_2.

13. Da Lange für das weisse Zinn bei Temperaturen, bei welchen auch Behn sowie Jäger und Diesselhorst arbeiteten, Werte fand, welche nur wenig von den ihrigen verschieden waren, glaubt er (vgl. oben § 8) daraus den Schluss ziehen zu können, dass die von ihm gefundenen Werte die richtigen sind, ausserdem aber, dass die Brönstedschen Messungen durch einen systematischen Fehler entstellt sind. Dabei wird indes übersehen, dass das von Lange verwendete Stangenzinn nicht auf seine physikalische Reinheit untersucht wurde und, dass dasselbe für das von Behn und für das von Jäger und Diesselhorst benutzte Material gilt. Nun haben aber die Untersuchungen von Degens[1]), Werigin, Lewkojeff und Tammann[2]), Werner[3]) Smits und de Leeuw[4]) ergeben, dass das weisse, tetragonale Zinn bei höherer Temperatur eine zweite Umwandlung erleiden kann [weisses, tetragonales Zinn ⇄ rhombisches Zinn[5])], die indes häufig hartnäckige Verzögerungen aufweist. Da hierauf weder seitens Behns, Jägers und Diesselhorsts, noch seitens Langes geachtet worden ist, ist man völlig im Ungewissen, was mit dem von diesen Forschern benutzten Zinn geschehen ist, als es beim Giessen aus dem Schmelzflusse erstarrte. Auch hier fehlt somit jegliche Garantie für die physikalische Reinheit der von ihnen benutzten Präparate, so dass auch der Wert jener Bestimmungen illusorisch wird.

14. Aus dem Vorangegangenen ergibt sich, dass weder für die Präparate des grauen und weissen Zinns von Brönsted, noch für die von Lange irgendwelche Garantie besteht, dass dieselben physikalisch rein waren. Den von diesen Forschern ermittelten, übrigens um einen nennenswerten Betrag verschiedenen, Werten der spez. Wärmen der genannten Modifikationen des Zinns kann somit Bedeutung nicht zuerkannt werden; dasselbe gilt für die auf jenen Bestimmungen fussenden thermodynamischen Berechnungen.

15. Da Brönsted bei der Bestimmung der Umwandlungswärme des grauen Zinns in die weisse (tetragonale) Modifikation gleichfalls

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 207 (1909).

2) Drud. Ann. **10**, 647 (1903).

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 275 (1913).

4) Versl. Kon. Acad. v. Wet. te Amsterdam **21**, 661 (1912).

5) Ob die hier mit „rhombisch" bezeichnete Modifikation tatsächlich rhombisch ist, möge vorläufig dahingestellt bleiben. Vgl. Spencer, Miner. Magaz. **19**, 113 (1921) und Mügge, Centralblatt Min. 1917, S. 233.

nichtkontrolliertes Material verwendet hat, so verliert auch die für diesen Vorgang gefundene Zahl ihre Bedeutung.

Die hier erörterten Untersuchungen sind mit einem Material, welches sowohl chemisch wie physikalisch rein ist, zu wiederholen. Wir hoffen hierauf später zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über die spez. Wärmen des grauen und des weissen (tetragonalen) Zinns, sowie diejenigen über die Umwandlungswärme jener Modifikationen liefern einen neuen Beweis, wie notwendig es ist, dass man sich sowohl von der chemischen wie von der physikalischen Reinheit der zu untersuchenden Substanzen überzeugt, bevor man dieselben zur Bestimmung physikalischer Konstanten verwendet.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
November 1924.

Bücherschau.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken, Breslau. Band 18, Heft 2. Über die Bildung von Chinonimiden und Phenoxazonen aus *o*-Aminophenolen, nach Versuchen von E. Mürbe †, K. Saurwein, G. Deines und J. Schornstein. (Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.) Von K. v. Auwers. 45 Seiten. Gebr. Borntraeger, Berlin 1924.

Wie *o*-Aminophenol durch vorsichtige Oxydation ein Aminophenoxazon liefert, so entstehen aus den substituierten *o*-Aminophenolen im allgemeinen die entsprechenden substituierten Aminophenoxazone. Der Verfasser hat nun früher in einzelnen Fällen beobachtet, dass bei gewissen substituierten *o*-Aminophenolen die Oxydation bei der Bildung einer Art von dimeren Chinonimiden stehen bleibt. Die vorliegende Monographie erörtert, gestützt auf umfassendes experimentelles Material, die Frage, in welchen Fällen die anomale Reaktion stattfindet, und zwar mit dem Ergebnis, dass nur, wenn die Meta-Stellung zur Hydroxylgruppe durch ein Alkyl substituiert ist, die Phenoxazonbildung ausbleibt. *Marckwald.*

Der Entwicklungsgang der Chemie zur Wissenschaft von W. Roth. Aus der von Dannemann herausgegebenen Sammlung „Der Werdegang der Entdeckungen und Erfindungen", Heft Nr. 9. 32 Seiten. R. Oldenburg, München und Berlin 1922.

Der Verfasser schildert den Entwicklungsgang der Chemie von ihren alchemistischen Anfängen bis zu Justus von Liebig. Den Studierenden der Chemie, die im allgemeinen wenig Zeit haben, sich mit der Geschichte ihrer Wissenschaft zu beschäftigen, kann dieses Büchlein wegen seiner knappen Fassung und wegen der ansprechenden Darstellungsweise sehr empfohlen werden. *Günther*
